


SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH THE INCOME
FROM THE BEQUEST OF
PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,
AND HIS WIDOW,
ELIZA FARRAR,
FOR
"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF
MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND
NATURAL PHILOSOPHY"
6 Aug. 1897 – 6 Apr. 1898

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTSECHSTER BAND.

WIEN, 1897.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CVI. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1897. — HEFT I BIS X.

(MIT 2 TAFELN UND 14 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1897.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. I. BIS III. HEFT.

JAHRGANG 1897. — JÄNNER BIS MÄRZ.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 8 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1897.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

INHALT

des 1. bis 3. Heftes Jänner bis März 1897 des CVI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 Mk. 20 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

I. SITZUNG VOM 7. JÄNNER 1897.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident der kaiserlichen Akademie, Prof. E. Suess, gibt Nachricht von dem am 26. December v. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Prof. Dr. Emile Henri du Bois-Reymond in Berlin.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler in Graz übersendet eine Untersuchung von Wilhelm Hillmayr: »Über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäure«.

Ferner übersendet Herr Prof. Pfaundler eine Abhandlung des k. und k. Obersten Herrn Wilhelm Schlemüller in Lemberg, unter dem Titel: »Eine empirische Formel für den Zusammenhang zwischen dem Drucke und der Temperatur gesättigter Dämpfe«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann übersendet eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Oscar Nagel: »Über Orthooxychinolinessigsäure (Chinolinglycolsäure)«.

Herr Julius A. Reich in Krasna (Mähren) übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Beschreibung einer neuen chemischen Reaction und deren Anwendung für die Technik«.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von den Doctoren R. Heller, W. Mager und H. v. Schrötter vor, die den Titel führt: »Beobachtungen über die physiologischen Veränderungen der Stimme und des Gehöres bei Änderungen des Luftdruckes«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über einen mechanischen Satz Poincaré's«.
2. »Über die Frage nach der objectiven Existenz der Vorgänge in der unbelebten Natur«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Boltzmann eine Abhandlung von Herrn C. H. Wind, Lector an der Universität Groningen: »Über den dem Liouville'schen Satze entsprechenden Satz der Gastheorie«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun bespricht die im Frühling 1896 von Prinzen Heinrich Liechtenstein ausgerüstete und durchgeführte Expedition nach Britisch- und Deutsch-Ostafrika und übergibt ein Verzeichniss der grösstentheils von Dr. Alfred Pospischil, zum Theile auch von Prinzen Heinrich Liechtenstein gesammelten und dem botanischen Museum der Wiener Universität einverleibten Pflanzen.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. C. Pomeranz: »Synthese des Isochinolins und seiner Derivate« (II. Mittheilung).

Synthese des Isochinolins und seiner Derivate

(II. Mittheilung)

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit habe ich ein Verfahren angegeben, welches gestattet, vom Benzaldehyd und Amidoacetal ausgehend, das Isochinolin in sehr guter Ausbeute zu gewinnen.[1] Gleichzeitig zeigte ich, dass man durch Ersatz des Benzaldehyds durch Acetophenon zu einem im Pyridinkern substituirten Methylisochinolin gelangt, dessen Structur schon durch die Synthese gegeben ist. Ich habe mich bemüht, die angegebene Methode zu verallgemeinern und durch Anwendung verschiedener aromatischer Aldehyde (Derivate des Benzaldehyds) und Ketone im Benzol-, respective Pyridinkern substituirte Isochinolinderivate darzustellen. In der vorliegenden Abhandlung will ich nun die bisherigen Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen mittheilen.

B-1-Methyl-Isochinolin.

Bei der Synthese dieses Körpers ging ich vom Orthomethylbenzaldehyd $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO & 1 \\ CH_3 & 2 \end{matrix}$ aus, welcher aus dem Orthoxylol nach der von Bornemann modificirten Etard'schen Methode dargestellt wurde. Derselbe reagirt, mit der äquimolecularen Menge von Amidoacetal zusammengebracht, ebenso wie Benzaldehyd:

[1] Monatshefte, 1894, S. 299—303.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHO & 1 \\ CH_3 & 2 \end{matrix} + H_2N - CH_2 - CH < \begin{matrix} O-C_2H_5 \\ O-C_2H_5 \end{matrix} =$$

Orthomethylbenzaldehyd Amidoacetal

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}N - CH_2 - CH < \begin{matrix} O-C_2H_5 \\ O-C_2H_5 \end{matrix} \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Orthomethylbenzylidenamidoacetal

Die Überführung dieses Condensationsproductes in das entsprechende Isochinolinderivat gelingt, im Gegensatze zum Benzylidenamidoacetal, welches verhältnissmässig leicht in Isochinolin umgewandelt werden kann, nur äusserst schwierig. Hält man die beim Isochinolin angegebenen Bedingungen ein, so bekommt man nur Spuren der erwarteten Verbindung. Eine bei weitem bessere Ausbeute an Base — 18—20% der Theorie — erzielte ich nach folgendem Verfahren: Das Methylbenzylidenamidoacetal wurde in der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung gelöst, die schwefelsaure Lösung etwa 2 Stunden sich selbst überlassen, hierauf mit dem halben Volumen Phosphoroxychlorid vermengt und eine Viertelstunde über freier Flamme erhitzt. Aus dem Reactionsgemisch isolirte ich dann die Base in der bekannten Weise.

Das *B*-1 Methylisochinolin

stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die bei 258° C. siedet und einen dem Isochinolin ähnlichen Geruch besitzt.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0·1367 *g* Substanz lieferten 0·4193 *g* Kohlensäure und 0·0745 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C..........	83·65	83·92
H..........	6·06	6·29

Die salzsaure oder schwefelsaure Lösung der Base fluorescirt blau.

Das Chloroplatinat stellt hellrothe Nadeln dar und krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0·3062 *g* des Platindoppelsalzes verloren, bei 110° getrocknet, 0·0148 *g* an Gewicht.

0·2019 *g* des wasserfreien Chloroplatinates lieferten nach dem Glühen 0·0558 *g* Platin.

In 100 Theilen des Doppelsalzes:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}N)_2PtCl_6$
H_2O	4·83	4·92
Pt	27·63	27·97

Das Pikrat, dargestellt durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mittelst wässeriger Pikrinsäurelösung, bildet zarte, gelbe Nadeln, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 204° bis 205° C. schmelzen.

B-3-Methyl-Isochinolin.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie die vorstehend beschriebene, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle statt des Orthomethylbenzaldehyds der Paramethylbenzaldehyd $C_6H_4\begin{matrix}CHO & 1\\ CH_3 & 4\end{matrix}$ zur Verwendung gelangte. Die Constitution der Base ergibt sich in unzweideutiger Weise aus der Synthese:

$$CH_3-C_6H_4-CH=N-CH_2-CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}$$

Paramethylbenzylidenamidoacetal

CH3 (3), 1, 2, 3, N

B-3-Methyl-Isochinolin

Das *B*-3-Methyl-Isochinolin ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 83° C. schmilzt und bei 263—264° C. (uncorr.) siedet. Es riecht schwach nach Isochinolin; die Lösungen desselben in Salz- oder Schwefelsäure fluoresciren nicht.

Die Verbrennungsanalyse lieferte folgendes Resultat:

0·1824 *g* Substanz gaben 0·1040 *g* Wasser und 0·5605 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C	83·80	83·92
H	6·33	6·29

Das Platindoppelsalz verhält sich genau so wie das der vorher beschriebenen Base.

0·1360 *g* des Chloroplatinats verloren durch Trocknen bei 110° 0·066 *g* an Gewicht.

0·1294 *g* des wasserfreien Salzes lieferten 0·0358 *g* Platin.

In 100 Theilen Chloroplatinat:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4·80	4·92
Pt	27·66	27·97

Das Pikrat ist ähnlich dem des *B*-1-Methyl-Isochinolins und schmilzt bei 212°.

B-1-Chlor-Isochinolin.

Diese Verbindung und das weiter unten beschriebene Py-α-Phenyl-Isochinolin gelang es mir nur mit grossen Opfern an Ausgangsmaterial und in so geringer Menge zu gewinnen, dass ich dieselben gerade noch diagnosticiren konnte.

Das Chlor-Isochinolin erhielt ich durch Condensation des Orthochlorbenzaldehyds mit Amidoacetal und Behandlung des Condensationsproductes mit concentrirter Schwefelsäure in der schon oft angegebenen Weise. Dasselbe krystallisirt in langen,

dünnen Prismen, die bei 55° C. schmolzen, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das Platindoppelsalz bildet hellrothe Nadeln.

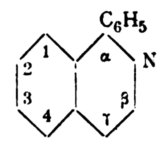
Der Platingehalt des bei 100° getrockneten Salzes zeigt, dass die gesuchte Verbindung vorlag.

0·0611 *g* Doppelsalz lieferten 0·0161 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7Cl)_2PtCl_6$
Pt........	26·35	27·16

Py-α-Phenyl-Isochinolin



Die Synthese dieses Isochinolinderivats wurde aus Benzophenon C_6H_5—CO—C_6H_5 und Amidoacetat in derselben Weise ausgeführt wie die des Py-α-Methyl-Isochinolins.

Das Phenyl-Isochinolin krystallisirt in kurzen Prismen, schmilzt bei 87—88° und ist mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig. Das Chloroplatinat bildet rothe Nadeln.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

0·1240 *g* Doppelsalz gaben 0·0288 *g* Platin.

In 100 Theilen Doppelsalz:

	Gefunden	Berechnet
Pt......	23·23	23·76

Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge

(I. Mittheilung)

von

F. Emich.

(Mit 6 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1896.)

Vor etwa einem Jahre explodirte mir ein aus Glas verfertigter Diffusionsapparat, welcher mit einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff gefüllt war, als beim Auseinandernehmen zufällig ein Quecksilberstrahl ins Innere trat. Offenbar war das flüssige Metall durch die Reibung an den Gefässwänden elektrisch geworden und ein zwischen zwei Kügelchen überspringender Funke hatte die Entzündung bewirkt.

Der Unfall gab Veranlassung, dass Versuche darüber angestellt wurden, ob es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen möglich sei, Mischungen von der angeführten Zusammensetzung in Glasgefässen durch Schütteln mit Quecksilber sicher zu entzünden. Dabei hat sich herausgestellt, dass man z. B. chlorcalciumtrockenes Knallgas in der Regel zur Explosion bringen kann, wenn man es in einer etwa 30 *cm* langen und $1-1\frac{1}{2}$ *cm* weiten Glasröhre mit circa 1 cm^3 Quecksilber kräftig schüttelt. Zum Gelingen des Versuches ist es wünschenswerth, dass die Röhre eine Spur Fett enthalte, wie dies z. B. der Fall ist, wenn ihre Enden mit gefetteten Hähnen versehen sind. Die mit anderen Wasserstoff-Sauerstoffmischungen angestellten Versuche haben als bemerkenswerthes Resultat nur ergeben, dass sauerstoffreiche Gemische

leicht, wasserstoffreiche aber schwer entzündlich sind; dies steht im Einklang mit später zu Besprechendem.

Wurden die Schüttelversuche im Dunkeln vorgenommen, so sah man die auf diese Art bekanntlich leicht zu erhaltenden Fünkchen[1] meist in ungeheuerer Zahl, bevor die Entzündung vor sich ging. So wurde in augenfälliger Weise klar, dass sehr kleine Funken unter Umständen ein entzündliches Gasgemisch überhaupt nicht zur Verpuffung bringen können; dadurch ergab sich die Anregung zu den Versuchen, über welche im Folgenden berichtet werden soll, indem ich mir die Aufgabe stellte, unter verschiedenen Bedingungen die kürzeste Länge der jeweilig zündenden Funken zu ermitteln. Es hat sich dabei herausgestellt, dass diese Funkenlängen je nach der Beschaffenheit der Elektroden sehr verschieden sind.

Die Ausbreitung der Entzündung innerhalb einer explosiven Gasmasse ist eben nur möglich, wenn die längs des Funkens auftretende Flamme durch den abkühlenden Einfluss der benachbarten Flächen nicht zum Verlöschen gebracht wird.[2] Verwendet man sehr kleine, stark gekrümmte

[1] Herr Prof. Dr. K. B. Hofmann machte mich darauf aufmerksam, dass Scheele wohl der Erste gewesen sein dürfte, welcher die bei der Reibung von Glas mit Quecksilber auftretenden Funken beobachtet hat, denn er sagte in seinen »Laboratoriumsaufzeichnungen«: »Wenn man vorher etwas Quecksilber darein« (d. h. in ein Glas) »gelegt hat und nachher wohl dicht macht« (also zuschmilzt), »so gibt das Quecksilber im Finstern, wenn es geschüttelt wird, ein Licht von sich wie kleine Sterne«.

[2] Die Verhältnisse liegen hier anscheinend genau so wie etwa bei der Davy'schen Lampe oder wie bei den Capillaren der Victor Meyer'schen Knallgas-»Kugeln«. — Wenn diese Auffassung richtig ist, so soll die äusserste Schichte eines explodirenden Gasgemisches immer dann unverbrannt bleiben, wenn die Temperatur der Gefässwand wesentlich unter der Entzündungstemperatur liegt. Ich habe Versuche, welche die Richtigkeit dieses Satzes bestätigen sollten, mit sehr reinem Knallgas ausgeführt und in der That nach der Explosion unverbrannte Reste eines entzündlichen Gases sicher nachweisen können. Da ich aber nicht bestimmt behaupten kann, ob dieselben ihre Existenz der abkühlenden Wirkung der Gefässwände (oder vielleicht einer Dissociationserscheinung?) verdankten, so bringe ich die Mittheilung mit aller Reserve und unterlasse auch die Beschreibung der experimentellen Einzelnheiten.

Elektroden (Spitzen), so ist demgemäss die Länge des kürzesten zündenden Funkens eine ausserordentlich geringe. Wird die Krümmung der Elektrodenflächen verringert, so nimmt die Funkenlänge vorerst zu. Bei relativ sehr grossen und ebenen Elektrodenflächen verschwindet der Einfluss ihrer Grösse aber, und es kommt für die Frage, ob eine Entzündung erfolgen kann, nur die Dicke der Gasschichte in Betracht, so lange die äusseren Umstände (Druck und Temperatur) und die chemische Zusammensetzung der Gasmischung unverändert bleiben.

Die vorliegende Untersuchung bringt die experimentellen Belege für die Richtigkeit des Gesagten und zeigt überdies, welchen Einfluss bei Anwendung von Elektroden bestimmter Gestalt die eben erwähnten Umstände — Druck, Temperatur und Zusammensetzung — auf die Entzündlichkeit dünner Gasschichten ausüben.

Beschreibung des Apparates.

Die explosive Gasmischung wird, falls sie aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, in den beiden elektrolytischen Zellen *A* und *B* (Fig. 1) erzeugt, welche in einem als Luftbad dienenden, mit schlecht leitender Hülle umgebenen Becherglas *C* eingehängt sind. *A* liefert reines Knallgas, *B* je nach der Stromrichtung entweder Wasserstoff oder Sauerstoff. *E* stellt eine Accumulatorenbatterie vor, *W* und W_1 sind regulirbare Widerstände, welche Mischungsverhältniss und Geschwindigkeit des Gasstromes bestimmen. Die bei *D* zusammentretenden Gase gelangen zunächst in den Trockenapparat *G*. Derselbe besteht aus einem circa 40 *cm* langen, $1^1/_2$ *cm* weiten Glasrohr, das zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und auch Porzellanschrot oder dergl. enthalten kann. Das Trockenmittel lässt sich, wenn es verdünnt geworden ist, in naheliegender Weise erneuern.

Der getrocknete Gasstrom gelangt in den in Fig. 2 gezeichneten Theil des Apparates, in welchem die Entzündlichkeit bestimmt wird. Hiezu dient in erster Linie die Explosionsröhre *MN*, welche etwa 15 *cm* Länge, 6 *mm* Weite hat, im mittleren Theil zwei zur Einführung der Elektroden bestimmte Rohransätze *e* und e_1 besitzt und mittelst Siegellack in die

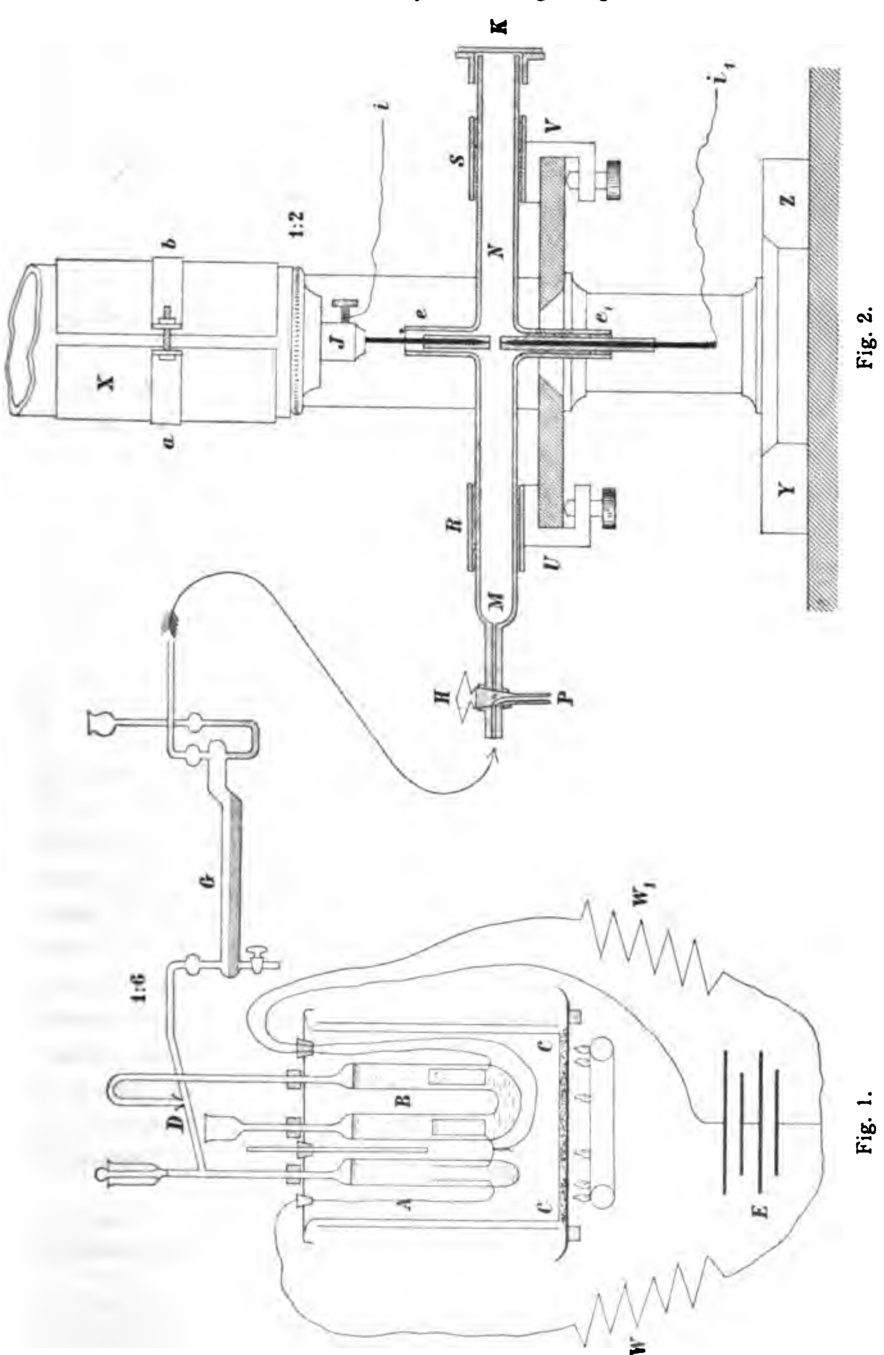


Fig. 1.

Fig. 2.

Metallröhren *R* und *S* eingekittet ist, die mit Hilfe der Klemmen *U* und *V* an den Objecttisch des Mikroskopstativs *XYZ* angeschraubt sind. In die Objectivöffnung des Tubus ist eine Klemmschraube *J* eingesetzt, welche die obere (bewegliche) Elektrode trägt, die durch eine (in der Figur weggelassene) Stopfbüchse in die Explosionsröhre eintritt. Die Drähte i und i_1 führen zum Inductionsapparat.

Die Mikrometerschraube des Stativs ist mit einem hunderttheiligen Kreis versehen, wodurch eine genaue Bestimmung der Elektrodenentfernung möglich gemacht wird.

Das rechte Ende des Explosionsrohres lässt sich durch eine auf eine angekittete Fassung aufgeschliffene Platte *K* luftdicht abschliessen.

Zur Einstellung des Funkenmikrometers wurde die Mikrometerschraube auf 0 gedreht, der Tubus mit möglichster Sorgfalt bis zur Berührung der Elektroden eingeschoben und durch die Arretirungsvorrichtung *ab* fixirt.[1]

Sollte eine Versuchsreihe beginnen, so wurde zuerst etwa 24 Stunden lang Knallgas durch den Apparat geleitet, wobei die Platte *K* derart gestellt war, dass der Gasstrom nur durch eine sehr kleine Öffnung ins Freie treten konnte.[2]

Um den Entzündungsversuch auszuführen, wurde zunächst *K* derart verschoben, dass kein Gas mehr ausströmen konnte, und der Hahn *H* um 90° gedreht. Hierauf wurde die Mikrometerschraube in Bewegung gesetzt und bei jeder der unten angegebenen Stellungen eine Anzahl, z. B. drei, Funken überspringen gelassen, indem man den Neef'schen Hammer des Inductoriums so oft als nöthig an die Contactstelle andrückte. War durch einen Versuch die beiläufige Länge des kürzesten zündenden Funkens ermittelt worden, so begann man selbstverständlich bei dem folgenden nicht mehr beim Theilstrich 1, sondern nur bei einer Elektrodenentfernung, bei welcher sicher keine Entzündung erfolgte. Versuche, bei denen die Explosion

---

[1] Bei den später unter I und II beschriebenen Elektroden konnte der Moment ihrer Berührung mit Hilfe eines ein Galvanometer enthaltenden Stromkreises leicht genau bestimmt werden.

[2] Eine einfache Vorrichtung ermöglichte es, die Platte *K* rasch und sicher in diese Stellung zu bringen.

beim ersten Funken eintrat, wurden natürlich nicht berücksichtigt.

Die Drehung der Mikrometerschraube geschah bis zum Theilstrich 100 (einmalige Umdrehung = 0·3414 *mm*) in Absätzen von je 1 Einheit,

zwischen 100 und 150 in Absätzen von circa 2—3 Einheiten,

zwischen 150 und 200 in Absätzen von circa 5 Einheiten und darüber hinaus in Absätzen von circa 10 Einheiten.

Bezüglich der Zeit, welche erforderlich war, um die Luft (oder die Verbrennungsproducte) durch das strömende Knallgas zu verdrängen, genüge die Angabe, dass die mit dem Apparat erreichbare Genauigkeit nicht alterirt wurde, wenn man alle 20—30 Minuten eine Verpuffung machte. Die Geschwindigkeit des Gasstromes variirte etwa zwischen 10 und 20 cm^3 in der Minute. Alle Versuche wurden in einem Gasanalysenzimmer, dessen Temperatur nur sehr geringe Schwankungen zeigte, ausgeführt.

Gestalt der Elektroden.

Die zur Verwendung gelangenden Elektroden waren von dreierlei Gestalt:

I. Zuerst benützte ich 1 *mm* starke Drähte, welche mit Hilfe einer Schleifmaschine (die mir von meinem Collegen Herrn Prof. M. Kraft gütigst zur Verfügung gestellt wurde) derart zugerichtet worden waren, dass der Funke zwischen einer polirten halbkugeligen und einer polirten ebenen Fläche überspringen musste. Es gelangten Drähte aus Platin, Aluminium, Silber und Gold zur Anwendung. Constante Resultate waren indess nicht zu erzielen, wie z. B. daraus hervorgeht, dass bei Benützung eines Paares von Platinelektroden unter im Übrigen ganz gleichen Verhältnissen als Längen für die das Knallgas entzündenden kürzesten Funken die Zahlen

19, 17, 9, 14, 6, 7, 9, 15 [1]

erhalten wurden.

---

[1] 1 Einheit immer = 0·003414 *mm*.



Das Elektrodenmetall schien übrigens ohne Einfluss auf die Entzündlichkeit zu sein.

II. Später angewandte Elektroden bestanden aus Πförmigen Platindrahtbügeln, welche an 3 *mm* starken Kupferdrähten angelöthet waren. Diese Elektrodenform bietet den Vortheil, dass sie ohne mühsame Schleifoperationen hergestellt werden

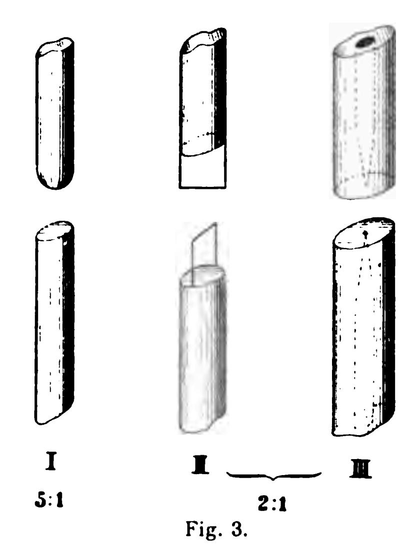


Fig. 3.

kann und Fehler zufolge ungleicher Centrirung nicht aufkommen lässt. Die Bügel wurden einander, wie aus der Abbildung ersichtlich, derart gegenübergestellt, dass die horizontalen Theile annähernd senkrecht aufeinander standen.

Einige der gewonnenen Resultate sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.[1]

Dicke der Platindrahtbügel	Länge des kleinsten zündenden Funkens
0·1 *mm*	3, 4, 3, 4, 3, 4
0·3	5, 10, 7, 10, 12
0·6	15, 15, 10, 16, 19

[1] Bezüglich der Versuche ist noch zu bemerken, dass der angewandte Apparat sich in einigen Details von dem früher beschriebenen unterschied, insbesondere durchströmte das Knallgas die Explosionsröhre continuirlich.

Wenn auch die Constanz dieser Zahlen eine ziemlich unbefriedigende ist, so geht aus der Übersicht doch zweifellos hervor, dass der eingangs erwähnte Zusammenhang zwischen der Gestalt der Elektroden und der Funkenlänge besteht.

Der Grund, weshalb die Resultate so schwankende waren, liess sich bei mikroskopischer Betrachtung des Funkenstromes (in einer mit Spiegelglasfenster versehenen Explosionsröhre) unschwer erkennen. Der Funke war unter den obwaltenden Umständen eben eine Erscheinung, welche von Augenblick zu Augenblick wechselte; er wich von der geraden Linie einmal nach rechts, einmal nach links ab, auch wurden ab und zu glühende Metalltheile in die Gasmasse geschleudert.

III. Alle Unregelmässigkeiten in den Resultaten liessen sich mit Hilfe der von Wollaston angegebenen Elektrodenart vermeiden, bei welcher dem Funken eine bestimmte Bahn vorgeschrieben ist. Diese Elektroden verfertigte ich aus zugespitzten Platin- oder Aluminiumdrähten von 1 *mm* Dicke, welche bis zur Spitze von capillaren Glasröhren mit eben geschliffenen Enden umgeben waren. Über die damit erzielten Resultate geben die unten angeführten Zahlenreihen Aufschluss; vorläufig soll nur darauf hingewiesen werden, dass der Durchmesser der Glasröhren von keinem bedeutenden Einfluss auf die Länge der kürzesten zündenden Funken ist. So wurden in drei verschiedenen Apparaten mit Elektroden von den folgenden Durchmessern die nachstehenden Resultate (von denen das unter *B* angeführte das Mittel von über 30 Versuchen darstellt) gewonnen:

Elektrode	*A*	*B*	*C*
Durchmesser in Millimetern	2·0	2·7	5·5
Funkenlänge	56	63	65

A und *C* enthielten Platin-, *B* Aluminiumdrähte.

d. h. auch während des Überspringens der Funken. Um das Eindringen der Flamme in die elektrolytische Zelle zu verhindern, war das Rohr *HM* mit dünnem Silberdraht ausgefüllt.

Bei diesen Elektroden sind die Längen der kürzesten zündenden Funken im Wesentlichen identisch mit der Dicke jener Gasschichte, in welcher sich die Entzündung eben noch fortzupflanzen vermag. Mit Rücksicht auf die bereits angegebene Ganghöhe der Mikrometerschraube kann diese Schichtendicke für reines Knallgas unter Normalbedingungen entsprechend dem mit den Elektroden *C* erhaltenen Werthe zu

0·22 Millimeter

angegeben werden.

Sämmtliche im Folgenden beschriebenen Versuche sind mit Elektroden dieser Art ausgeführt worden; für die grosse Mehrzahl hat die mit *B* bezeichnete Aluminiumelektrode Verwendung gefunden.

Einfluss des Druckes.

Um Knallgasmischungen unter verschiedenen Drucken zur Anwendung bringen zu können, verband ich die Bohrung *P* des Hahnes *H* mittelst eines mit Quecksilberdichtung versehenen Glasschliffes mit einer Rohrleitung, welche zuerst zu einem Barometer, dann zu einer Wasserluftpumpe führte. Hatte das Knallgas die Luft im Explosionsrohr verdrängt, so wurde nach dem Vorschieben der Platte *K* der Hahn *H* zuerst derart gedreht (Stellung *A*), dass das Knallgas durch die Pumpe entweichen musste. Nach einiger Zeit wurde *H* um 90° gewendet, hierauf die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, um zunächst das in der Rohrleitung befindliche Knallgas annähernd auf den gewünschten Grad zu verdünnen und endlich (nach dem Abstellen der Pumpe) *H* mit Vorsicht derart gedreht, dass sich das Knallgas im Explosionsrohr (dessen Volumen im Vergleich zu dem der Rohrleitung klein war) entsprechend verdünnte. Nun wurde der Stand des Barometers abgelesen, *H* in die Stellung *A* gebracht und die Entzündlichkeit, beziehungsweise Minimalfunkenlänge, in bekannter Weise ermittelt.

Die folgenden Resultate sind mit den Elektroden *B* und mit reinem Knallgase gewonnen worden.

Druck		Elektroden-abstand	Product
in Millim. Hg	relativ		
730	100	62[1]	6200
633	86·7	76	6589
616	84·3	77	6490
541	74·0	90	6660
485	66·4	100	6640
429	58·8	116	6821
384	52·5	131	6878
345	47·3	149	7048
306	41·7	174	7156
284	38·9	185	7196
242	33·1	221	7315
203	27·8	280	7784
176	24·1	328	7905
156	21·4	420	8998

Eine kleine Versuchsreihe wurde auch mit dem (wie später gezeigt werden soll, am leichtesten entzündlichen) Gemisch gleicher Raumtheile Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt, welches in dem oben beschriebenen Apparat leicht in ganz constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, wenn man durch beide elektrolytischen Zellen einen einzigen Strom schickt. Für die Versuche dienten die Elektroden *C*.

Druck		Elektroden-abstand	Product
in Millim. Hg	relativ		
730	100	56	5600
580	79	70	5530
495	68	81	5508
380	52	109	5668
295	40	148	5920
211	29	225	6525

[1] Mittel aus 63, 61, 63, 62, 61, 62, 63.

Wir sehen, dass Druck und Funkenlänge im umgekehrten Verhältnisse stehen. Nennt man den reciproken Werth der letzteren die »Entzündlichkeit«, so sind Druck (oder Concentration) und Entzündlichkeit annähernd proportional. Der Grad der Übereinstimmung ist aus der letzten Colonne zu entnehmen.

Es mag darauf hingewiesen werden, dass der Druck auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in weiten Röhren geringen Einfluss ausübt,[1] sowie, dass das Wärmeleitungsvermögen der Gase vom Drucke unabhängig ist.

Um den

Einfluss der Temperatur

kennen zu lernen, wurde der mittlere Theil des Explosionsrohres mit einem gläsernen, angeschmolzenen Mantel umgeben, durch welchen Dampf von bekannter Temperatur geleitet werden konnte. Die zuerst mit Aceton, dann mit Anilin angestellten Versuche zeigten, dass eine Steigerung der Temperatur um 50—150° C. einen sehr geringen Einfluss auf die Entzündlichkeit ausübte: die Abweichungen waren kaum grösser als die Versuchsfehler. Aus diesem Grunde musste ich auf die Gewinnung einer Versuchsreihe, welche eine grössere Anzahl von Temperaturen umfasst hätte, verzichten und mich mit Beobachtungen begnügen, welche — bei möglichst hoher Temperatur angestellt — wenigstens sicher entscheiden konnten, ob und in welchem Sinne sich der gedachte Einfluss nachweisen liess. Da es von besonderem Interesse schien, eine Temperatur zu wählen, für welche eine (wenn auch sehr langsame!) Wasserbildung im Knallgas experimentell nachgewiesen ist,[2] da ferner die Construction des Apparates in Bezug auf die zu wählenden Heizflüssigkeiten wenig Spielraum gewährte, so wurden die Versuche bei der Temperatur des siedenden Vaselins (380°, bei meinem Präparate) angestellt. Die Erhitzung geschah, nebenbei bemerkt, nicht durch Einleiten des Dampfes

---

[1] Dixon, B. d. D. ch. G. 1893, *4*, 438.

[2] V. Meyer und Raum, B. d. D. ch. G. *28*, 3, 2804.

in den oben erwähnten Mantel, sondern dadurch, dass daselbst befindliches Vaselin mit Hilfe einer durch einen Strom erhitzten Drahtschlinge zum Sieden gebracht wurde. Vor jedem Entzündungsversuch stellte ich die Mikrometerschraube auf 0 und näherte die Elektroden (es gelangten die mit *A* bezeichneten zur Verwendung) bis zur Berührung. Dadurch vergrösserten sich zwar die Differenzen zwischen den einzelnen Ablesungen, hingegen verminderten sich die Fehler, welche durch die ungleiche Ausdehnung der Theile des Apparates hervorgerufen werden konnten.

Die Resultate der Versuche waren die folgenden:

		Mittel
1. Entzündung bei gewöhnlicher Temperatur	55, 56, 54, 58, 55	56
2. Entzündung bei 380°	62, 65, 65, 63, 62	63
3. Entzündung bei gewöhnlicher Temperatur	56, 56, 57	56

Aus diesen Zahlen geht zweifellos hervor, dass **die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten mit steigender Temperatur abnimmt.**

Es soll wieder bemerkt werden, dass das Wärmeleitungsvermögen der Gase unter derselben Bedingung langsam zunimmt.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung.

Die Versuche haben sich bisher auf Mischungen von Sauerstoff mit Wasserstoff, von Knallgas mit Stickstoff und von Knallgas mit Kohlendioxyd erstreckt.

Um die Zusammensetzung der Wasserstoff-Sauerstoffmischungen, deren Darstellung in bereits bekannter Weise erfolgte, zu ermitteln, entnahm ich unmittelbar nach der Füllung des Explosionsrohres unter geeigneten Vorsichtsmassregeln Proben der Gasmischung bei der Bohrung *P* und analysirte dieselben mit Hilfe eines mit einem Wassermantel versehenen Hofmann'schen Vorlesungseudiometers. Die mit diesem Apparat erreichbare Genauigkeit genügte für den vorliegenden

Zweck, da Schwankungen in der Zusammensetzung, welche ein halbes Volumprocent nicht wesentlich überstiegen, auf die Entzündlichkeit keinen erheblichen Einfluss hatten.

Der zu den Versuchen dienende Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Chlorammonium erzeugt und im Glasgasometer über Wasser aufgefangen. Zur Reinigung wurde er unmittelbar vor dem zwischen *G* und *H* erfolgenden Eintritt in den Knallgasstrom der Reihe nach über Chlorcalcium, Ätzkali, glühendes, theilweise oxydirtes Kupfer und Chlorcalcium geleitet.

Um dem innerhalb ziemlich enger Grenzen constanten Knallgasstrom einen ebenso gleichmässigen Stickstoffstrom zuführen zu können, waren zwei Vorsichtsmassregeln nöthig.

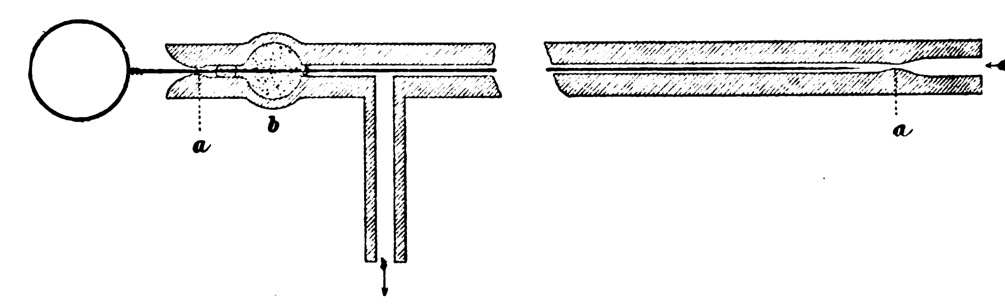


Fig. 4.

Zunächst musste der Stickstoff im Gasometer unter constantem Druck erhalten werden, was dadurch erreicht wurde, dass ich an Stelle des üblichen Wasserreservoirs ein verschiebbares Niveaurohr anbrachte, welches in constanter Entfernung vom unteren Wasserspiegel erhalten wurde. Die Druckhöhe betrug etwa 60 *cm* Wasser. Ferner durfte zur Regulirung der Geschwindigkeit des Stickstoffstromes kein gewöhnlicher Quetsch- oder Glashahn verwendet werden. Ich benützte vielmehr zu diesem Zwecke eine einfache Vorrichtung, welche aus einem circa 30 *cm* langen und 0·45 *mm* weiten Capillarrohr bestand, in das ein sein Lumen nahezu ausfüllender zugespitzter Platindraht eingeschoben werden konnte. An den mit *a* bezeichneten Stellen ist das Rohr ein wenig verengt; als Stopfbüchse dient der die Erweiterung *b* ausfüllende Quecksilbertropfen. Die

Dimensionen des Apparatchens wurden derart gewählt, dass bei ganz eingeschobenem Draht etwa 2, bei nahezu herausgezogenem Draht etwa 30 cm^3 in der Minute passirten. Die Vorrichtung soll »Capillarventil« genannt werden.

Die Zusammensetzung der Gasmischung wurde entweder in der früher angegebenen Weise ermittelt, oder es wurden die Mengen Stickstoff und Knallgas für sich bestimmt, welche in bestimmter Zeit, z. B. in 5 Minuten, in die Explosionsröhre gelangten. Zu diesem Behufe verband ich *P* mit einer von einem Wassermantel umgebenen Gasbürette, welche mit passenden Hähnen derart ausgerüstet war, dass der in sie eintretende Gasstrom in einem bestimmten Augenblick in und ausser Function gesetzt werden konnte und welche mit einem Wassermanometer in Verbindung stand, damit sich Druckschwankungen während der Füllung nach Möglichkeit vermeiden liessen.[1]

In gleicher Art wurden die mit dem Knallgas-Kohlensäuregemisch ausgeführten Versuche angestellt. Das Gas wurde im Kipp'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure gewonnen und durch Überleiten über Natriumhydrocarbonat, Chlorcalcium, glühendes, theilweise oxydirtes Kupfer und Chlorcalcium gereinigt.[2]

An der Einstellung des Funkenmikrometers wurde während der ganzen Versuchsreihe nichts geändert.

a) Mischungen von Wasserstoff mit Sauerstoff.

Die gewonnenen Resultate sind in folgender Übersicht zusammengestellt.

---

[1] Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass man sich durch Controlanalysen von der Zuverlässigkeit derartiger Bestimmungen überzeugt hatte, bevor man sie in Anwendung brachte.

[2] An der zur Geschwindigkeitsbestimmung dienenden Gasbürette musste bei diesen Versuchen eine einfache Abänderung angebracht werden, welche das Zusammenkommen der Kohlensäure mit dem Sperrwasser verhinderte. Ich mass nämlich nicht die Kohlensäure direct, sondern das Luftquantum, welches sie aus einem neben der Bürette in demselben Wassermantel befindlichen verticalen Rohre verdrängte.



Knallgas + Sauerstoff				Knallgas + Wasserstoff			
Volumverhältniss von Wasserstoff	: Sauerstoff	Partialdruck des Knallgases	Elektrodenabstand	Volumverhältniss von Wasserstoff	: Sauerstoff	Partialdruck des Knallgases	Elektrodenabstand
12·4	87·6	18·6	153	66·7	33·3	100·0	63·5[1]
17·5	82·5	26·8	106	68·4	31·6	94·8	67
18·7	81·3	28	98	68·8	31·2	93·7	68
21·9	78·1	32·8	85	69·6	30·4	91·4	72
22·9	77·1	34·2	82	70·8	29·2	87·7	74
31·5	68·5	47·2	60	71·6	28·4	85·4	78
38·3	61·7	57·5	54	72·0	28·0	83·3	80
43·0	57·0	64·5	51	74·3	25·8	77·2	87
48·8	51·2	73	48	77·4	22·6	67·9	108
54·7	45·3	82·2	49	82·0	18·0	54·0	152
56·9	43·1	85·3	50	85·7	14·3	42·9	225
58·9	41·1	87·7	51	88·7	11·3	34·0	335
61·3	38·7	91·7	54				
62·6	37·4	93·9	57				
64·0	36·0	95·9	59				
64·4	35·6	96·6	60				
66·7	33·3	100·0	63·5[1]				

Aus diesen Zahlen ist zu entnehmen, dass der Einfluss, welcher durch die Verdünnung des Knallgases mit einem seiner Bestandtheile hervorgebracht wird, je nach der Natur des letzteren ein gänzlich verschiedener ist: Der Zusatz von Wasserstoff bewirkt eine Verringerung der Entzündlichkeit, welche derjenigen ähnlich ist, die durch eine Verminderung des Druckes zu Stande kommt. Die Beimengung von Sauerstoff hingegen erhöht zunächst die Entzündlichkeit, und zwar so lange, bis das Volumverhältniss von 1 : 1 erreicht ist; eine weitere Verdünnung bewirkt dann ebenfalls eine Abnahme der Entzündlichkeit.

[1] Mittel von 64, 63, 63, 64, 63, 63, 64.

Diese Verhältnisse werden besonders anschaulich, wenn man die in der Tabelle enthaltenen Zahlen zur Construction der nebenstehenden Curve benützt, wobei auf der Abscissenaxe die procentische Zusammensetzung, auf der Ordinatenaxe die Elektrodendistanz aufgetragen wurde. Verlegt man die Abscissenaxe nach *AB*, so erscheinen die symmetrisch zu *C* gezeichneten Ordinaten (z. B. y und y_1) links ziemlich genau halb so gross wie rechts, d. h.: Verdünnt man die aus

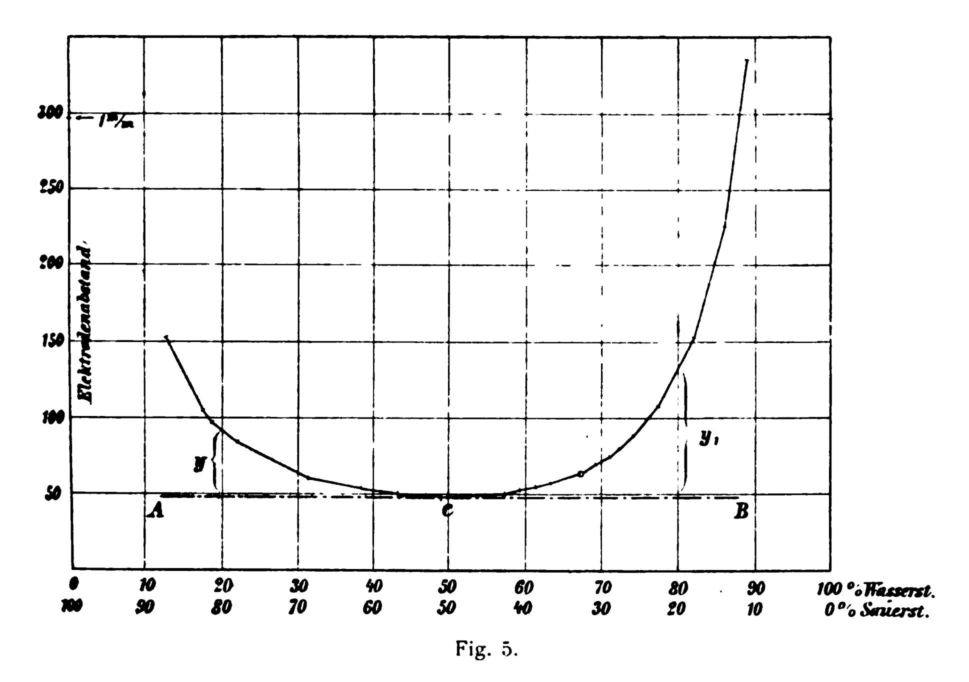


Fig. 5.

gleichen Raumtheilen bestehende Mischung einmal mit Sauerstoff, ein andermal mit demselben Volumen Wasserstoff, so stehen die Zunahmen der erforderlichen kleinsten Funkenlängen im Verhältnisse von 1 : 2.

Worin die, wie ich glaube, höchst bemerkenswerthe Thatsache, dass die Mischung gleicher Raumtheile in dünnster Schichte entzündlich ist, ihren Grund hat, kann meiner Meinung nach gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit angegeben werden, doch möchte ich die Vermuthung aussprechen, dass zunächst

zwei Hypothesen in Betracht zu ziehen wären, je nachdem man die Eigenschaften der Bestandtheile oder die Natur des Verbrennungsproductes als bestimmend für den Verlauf des Phänomens ansieht. Im ersteren Falle könnte z. B. der Umstand in Erwägung gezogen werden, dass in der erwähnten Mischung die Häufigkeit der Zusammenstösse zwischen den Wasserstoff- und Sauerstofftheilchen grösser ist als wie in jedem anderen Gemenge der beiden Gase, wie aus einer Rechnung hervorgeht, welche Herr Dr. Michael Radaković gütigst angestellt hat, im letzteren Falle müsste man annehmen, dass bei der Verbrennung dünner Schichten von Wasserstoff-Sauerstoff-mischungen Wasserstoffhyperoxyd als primäres Reactionsproduct gebildet wird — eine Voraussetzung, welche z. B. mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Schuller[1] und die bekannten Hypothesen Traube's über die Verbrennungsvorgänge kaum etwas Befremdendes an sich hätte.

Die Entscheidung über diese Fragen wird sich hoffentlich beim Studium anderer explosiver Gasmischungen ergeben.

Es ist naheliegend, mit Rücksicht auf das früher Gesagte statt des Partialdruckes des Knallgases den der Mischung gleicher Raumtheile einzuführen; ich habe derlei Zusammenstellungen selbstverständlich gemacht, unterlasse aber ihre Anführung, weil es mir bisher nicht möglich war, ausser dem schon Erwähnten weitere allgemeine Gesichtspunkte abzuleiten.

Es möge noch bemerkt werden, dass nach Dixon[2] die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in (weiten) Röhren durch Verdünnung des Knallgases mit Wasserstoff vergrössert wird.

b) Mischungen von Knallgas mit Stickstoff oder Kohlendioxyd.

Die nach den bereits geschilderten Methoden gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

[1] Wiedemann's Annalen (2), *15*, 292 (1882).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, IX, 313.

Knallgas + Stickstoff			Knallgas + Kohlensäure		
Raumtheile Stickstoff auf 100 Theile Knallgas	Partialdruck des Knallgases	Elektrodenabstand	Raumtheile Kohlensäure auf 100 Theile Knallgas	Partialdruck des Knallgases	Elektrodenabstand
0	100	61	0	100	63
15	87	67	15	87·0	69
31	76·3	78	32	74·2	81
46	68·4	86	61	62·0	106
47	68·0	86	96	51·0	145
72	58·1	105	128	43·9	172
102	49·4	128	153	39·5	202
102	49·4	127	168	37·3	238
163	38·0	195	192	34·2	270
164	37·9	190	219	31·3	387
174	36·4	202			
174	36·4	210			
180	35·7	223			
250	28·6	370			

Um diese Daten in übersichtlicher Weise darzustellen, wurden die Curven gezeichnet, welche in nebenstehender Figur zu sehen sind. Hiebei benützte ich die Partialdrucke des Knallgases als Abscissen, die Elektrodendistanzen als Ordinaten. Die bei den Versuchsreihen »Einfluss des Druckes« und »Wasserstoff und Sauerstoff« gewonnenen Resultate sind ebenfalls mitberücksichtigt worden.

Aus der Curventafel ist zu entnehmen, dass die Verdünnung des Knallgases mit Stickstoff oder Kohlensäure der Hauptsache nach denselben Effect hervorbringt wie die absolute Verdünnung: Die Entzündlichkeit einer solchen Mischung hängt also im Wesentlichen vom Partialdruck des Knallgases ab.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man allerdings, dass der Zusatz von Stickstoff oder Kohlensäure zuerst die Entzündlichkeit in etwas geringerem Grade vermindert wie die

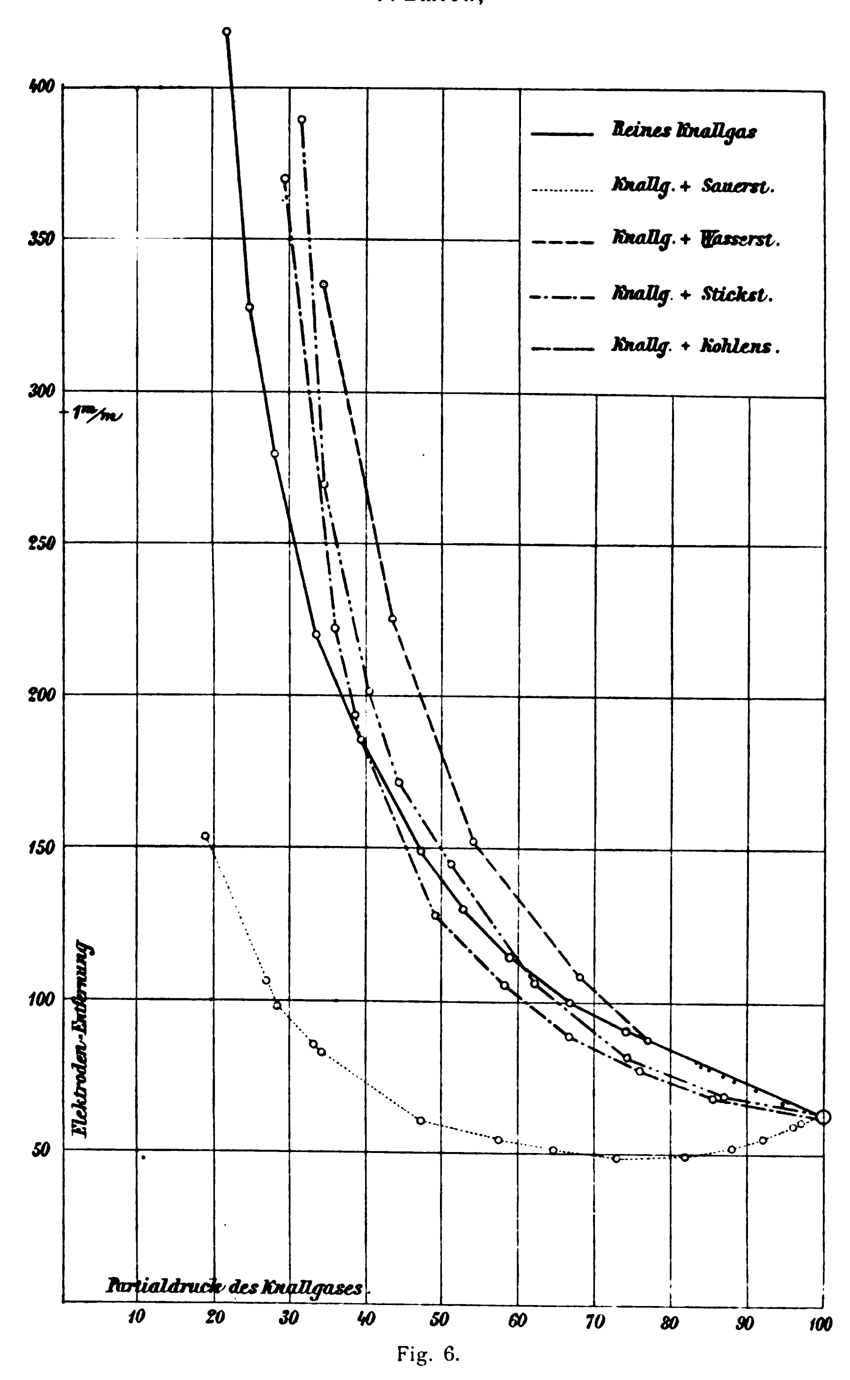

Reines Knallgas
Knallg. + Sauerst.
Knallg. + Wasserst.
Knallg. + Stickst.
Knallg. + Kohlens.
400
350
300
250
200
150
100
50
1 m/m
Elektroden-Entfernung
Partialdruck des Knallgases
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Fig. 6.

absolute Verdünnung, später aber den entgegengesetzten Effect hervorbringt.

Als nächstliegenden Grund für die erstere Erscheinung möchte ich die Thatsache anführen, dass das Wärmeleitungsvermögen des Knallgases durch die Verdünnung mit den indifferenten Gasen vermindert wird, während die Druckverminderung allein jene Constante nicht beeinflusst.

Zum Schlusse mögen noch einige Beobachtungen mitgetheilt werden, welche, obschon zur Arbeit gehörig, bisher passender Weise noch nicht Erwähnung finden konnten.

Es hat sich gezeigt, dass es in Bezug auf die Entzündlichkeit dünner Schichten einerlei ist, ob man das Knallgas im feuchten oder im getrockneten Zustand anwendet.

Die im Knallgas überspringenden Funken unterscheiden sich, wie zu erwarten war, im Aussehen von den an der Luft zu erhaltenden, indem sie mit einem rothen (statt violetten) Schein umgeben sind. Man kann sich hievon bei mikroskopischer Betrachtung des mit Hilfe eines Inductoriums erzeugten Funkenstromes leicht überzeugen. Besonders auffällig ist die Veränderung, welche der zuerst in der Luft erzeugte Funkenstrom in dem Augenblick aufweist, in welchem diese durch Knallgas verdrängt wird. Spectroskopische Beobachtungen sind bisher nicht angestellt worden.

Die Frage, ob die nicht zündenden Funken im Knallgas nachweisbare Mengen von Wasser erzeugen, muss bejaht werden. Der betreffende Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Ich brachte in eine mit fixen, einander sehr nahestehenden Elektroden der dritten Art (Al-Draht) und passenden Hähnen ausgestattete Glasröhre ein Tröpfchen (1 *mg*) einer 0·1procentigen Chlorcalciumlösung, welche zunächst durch Erwärmen im trockenen Luftstrome eingedampft wurde, füllte die Röhre dann mit getrocknetem Knallgas, überzeugte mich mit Hilfe des Mikroskops von der Intactheit des festen (krystallisirten) Chlorcalciums und verband die Elektroden mit dem Inductionsapparat. Nach 5—7 Minuten war die Chlorcalciumprobe zerflossen.

Ein überaus zierliches Phänomen habe ich beobachtet, als der Funkenstrom zwischen stark genäherten Platinelektroden der ersten Art in dem Strome einer Mischung von 5—6 Theilen Sauerstoff mit 1 Raumtheil Wasserstoff übersprang: Es zeigten sich nämlich in kurzer Zeit zahlreiche winzige Sternchen, welche, im Gase schwebend, allerlei Bewegungen vollführten und mitunter (im Finstern) den Inhalt der Explosionsröhre beinahe wie einen leuchtenden Nebel erscheinen liessen. Die kleineren Sterne waren nur unmittelbar nach dem Unterbrechen des Funkenstromes zu sehen, die grösseren erhielten sich vielleicht halbminutenlang. Offenbar bestehen sie aus Platinstäubchen, welche, von den Elektroden abgeschleudert, durch Contactwirkung eine örtliche Wasserbildung veranlassen, dadurch erhitzt werden, aber gleichzeitig ihre Wärme durch Leitung und Strahlung verlieren. Sie bilden einen sichtbaren Beweis für die starke Zerstäubung der Platinelektroden. Mit reinem Knallgase oder den wasserstoffreicheren Mischungen gelang das Experimentchen nicht.

Die Untersuchungen sollen, wie schon bemerkt, auf andere Gasgemische ausgedehnt werden; hoffentlich wird es dann möglich sein, die Mehrzahl der gewonnenen Resultate von allgemeineren Gesichtspunkten aus zu überblicken.

Über o-Chinolyloxylessigsäure

von

Oskar Nagel.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Es ist bekannt, dass Phenol und Monochloressigsäure bei Anwesenheit der entsprechenden Menge Natronlauge derart auf einander reagiren, dass phenoxylessigsaures Natrium entsteht.[1]

Mit demselben Resultate kann man monochloressigsaures Natrium mit Phenolnatrium erhitzen.[2]

Analog reagirt das Natriumsalz des α-Naphtols unter Bildung von naphtoxyl-essigsaurem Natrium.[3]

Es reagiren auch Monohalogensubstitutionsproducte der höheren Fettsäuren auf Phenolnatrium. So entsteht z. B. durch Einwirkung von α-chlorpropionsaurem Natrium auf Phenolnatrium phenoxylpropionsaures Natrium.[4] Aus diesen Versuchen lässt sich die Thatsache ableiten, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe eines Phenols durch die Gruppe CH_2—COOH ersetzt werden kann, unter Bildung von Essigsäurederivaten, welche wohlcharakterisirte Salze liefern. Von der Betrachtung ausgehend, dass *o*-Oxychinolin, welches sowohl seiner Constitution, als auch seinen Eigenschaften nach den Charakter eines Phenoles zeigt, beim Zusammenbringen mit Monochloressigsäure unter gewissen Umständen

---

[1] Giacosa, Journal für prakt. Chemie, (2), 19, 396.

[2] Fritzsche, Journal für prakt. Chemie, (2), 20, 269.

[3] Spica, Gazetta chimica italiana, 16, 428.

[4] Saarbach, Journal für prakt. Chemie, (2), 21, 152.

ähnlich reagiren würde, habe ich die nachstehenden Versuche vorgenommen. Es war zu erwarten, dass hiebei eine *o*-Chinolyloxylessigsäure resultiren würde, welche als Derivat der Essigsäure mit Basen, als Derivat des Oxychinolins mit Säuren sich zu Salzen vereinigen, ein Dibromsubstitutionsproduct bilden würde etc. Man kann diese Säure auch als Derivat der Glycolsäure, und zwar als Chinolinglycolsäure ansehen, wobei der Chinolinrest an die Stelle des Hydroxylwasserstoffes der Glycolsäure tritt. Es ist bekannt, dass dieser Wasserstoff durch Alkylgruppen direct ersetzbar ist; so entsteht z. B. aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat in einer Lösung von absolutem Alkohol Äthylglycolsäure (Äthoxylessigsäure).

o-Chinolyloxylessigsäure.

Da Monochloressigsäure auf Oxychinolinnatrium in wässeriger Lösung, wie vorläufige Versuche zeigten, in complexer Weise reagirt, so wurde die Reaction in alkoholischer Lösung ausgeführt.

35 *g* metallisches Natrium (2 Mol.) wurden in 250 cm^3 Weingeist langsam eingetragen und zu dieser Lösung von Natriumalkoholat eine concentrirte weingeistige Lösung von 100 *g* Oxychinolin (1 Mol.) zugefügt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Da Oxychinolinnatrium in Weingeist schwer löslich ist, wurde tropfenweise Wasser zugefügt, bis sich die ganze Masse gelöst hatte; hierauf wurde in kleinen Partien eine concentrirte weingeistige Lösung von 65 *g* (1 Mol.) Monochloressigsäure eingetragen und 12 Stunden am Wasserbade erhitzt. (Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem krystallinischen Kuchen.) Der Alkohol wurde zum grössten Theile abdestillirt und der Rest in der Abdampfschale am Wasserbade zur Trockene gebracht, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt. Aus dieser neutralen Lösung wurde das unzersetzte Oxychinolin durch Schütteln mit Äther entfernt; es wurden so circa 50 *g* Oxychinolin erhalten; daher war die gleiche Gewichtsmenge in Reaction getreten.

Der in der wässerigen Lösung enthaltene Äther wurde am Wasserbade vertrieben, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt

und zur starken Concentration eingeengt. Aus dieser concentrirten Flüssigkeit wurde durch Zinnsalzlösung ein weisses, in heissem Wasser lösliches, in kaltem unlösliches Zinndoppelsalz in Form eines körnig-krystallinischen Niederschlages gefällt, welcher abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Hierauf wurde derselbe in Wasser suspendirt, erhitzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt; die vom Schwefelzinn filtrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, und stellt das salzsaure Salz der *o*-Chinolyloxylessigsäure vor, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich sind.

Bei den Versuchen, aus diesem salzsauren Salze die freie Säure darzustellen, stellten sich nicht geringe Schwierigkeiten in den Weg. Durch genaues Neutralisiren mit Soda konnte zwar die Säure in Lösung erhalten werden, aber es war unmöglich, dieselbe nach dem Eindampfen vollständig vom Kochsalze zu befreien, da sich dieses auch beim Extrahiren der Säure durch Alkohol in kleinen Mengen mitschleppte und auch beim Umkrystallisiren hartnäckig an der Säure haftete.

Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man beim Versuche, das salzsaure Salz durch essigsaures Bleioxyd in das Bleisalz der Säure überzuführen und aus diesem, nach entsprechender Reinigung, durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure zu erhalten. Es wurde daher folgender Weg zur Reindarstellung der freien Säure aus dem salzsauren Salze eingeschlagen:

Das *o*-Chinolyloxylessigsäurechlorhydrat wurde in heissem Wasser gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd versetzt. Es wurde 2 Stunden am Wasserbade erhitzt, vom Niederschlage (Chlorsilber und Silberoxyd) abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Diese wässerige Lösung der Säure wurde mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, wodurch chinolyloxylessigsaures Silber als gelatinös-käsiger Niederschlag herausfiel, der in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Er wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen, in Wasser suspendirt, erwärmt und in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Silbers durchgeleitet. Die wässerige Lösung der Säure

wurde vom Schwefelsilber durch Filtration getrennt, eingedampft, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man die Säure als eine weisse, in kleinen Nadeln krystallisirende, nach einigem Liegen lichtcitronengelb werdende Masse. Dieses Verfärben nach längerem Liegen, das sowohl bei der Säure, wie auch bei den Salzen eintritt, charakterisirt dieselben als Oxychinolinderivate. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol und daher daraus vortheilhaft krystallisirbar. Sie ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Im Capillarrohre erhitzt, schmilzt die *o*-Chinolyloxylessigsäure scharf bei 176° C. (uncorr.). Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·1515 *g* Säure gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·610 *g* H_2O und 0·359 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$	Gefunden
C..........	65·02	64·74
H..........	4·43	4·47

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben 0·2731 *g* Säure 0·0189465 *g* Stickstoff bei 0° und 760 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$	Gefunden
N..........	6·89	6·93

Man kann daher für die Säure folgende Formel annehmen:

```
        CH   CH
    CH /  \C/  \ CH
       |   |   |
    CH \  /C\  / CH
        C    N
        |
        O — CH2COOH
```

Die *o*-Chinolyloxylessigsäure spaltet bei der trockenen Destillation Kohlensäure ab; es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass hiebei Chinanisol entsteht, indem der Hydroxylwasserstoff des Oxychinolins, welcher in der Säure durch die Gruppe CH_2—COOH ersetzt ist, nunmehr durch die Methylgruppe vertreten wird.

Bei diesem Versuche wurde die Substanz im kohlensäurefreien Luftstrome erhitzt und die abziehenden Gase durch eine Waschflasche geleitet, welche Barytwasser enthielt. Beim Erhitzen der Substanz auf 200° C. findet starke Kohlensäureentwicklung statt, und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Hierauf wird die Substanz, die als theerige Masse zurückbleibt, in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge gefällt und mit Äther extrahirt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein fast farbloses Öl zurück, wahrscheinlich Chinanisol; eine nähere Untersuchung war wegen Mangels an Substanz leider nicht möglich.

Die *o*-Chinolyloxylessigsäure bildet mit Basen wohlcharakterisirte Salze:

o-chinolyloxylessigsaures Silber.

Eine concentrirte Lösung der Säure wird mit salpetersaurem Silberoxyd, in ebenfalls concentrirter Lösung, versetzt, wodurch das Silbersalz in Form eines gelatinös-käsigen Niederschlages fällt, der, abfiltrirt und in heissem Wasser gelöst, sich in der Kälte als weisse, körnig-krystallinische, lichtbeständige Masse ausscheidet. Das Salz ist in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

0·2295 *g* gaben nach dem Glühen 0·0794 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_8O_3NAg$	Gefunden
Ag	34·83	34·6

o-chinolyloxylessigsaures Blei.

Eine heisse, wässerige Lösung der Säure wird mit verdünnter essigsaurer Bleioxydlösung versetzt. Es fällt ein pulveriger Niederschlag, der sich im Überschusse von essigsaurem Bleioxyd wieder löst. Nach kurzer Zeit schiessen lange Nadeln hervor, welche als schneeartige Masse zu Boden fallen. Beim Trocknen an der Luft zerfallen die Nadeln in kleine Würfeln. Das Salz ist krystallwasserfrei. Es ist leicht löslich in heissem Wasser; in der Kälte fällt es fast vollständig heraus.

Die Bleibestimmung der lufttrockenen Substanz ergab:

0·393 *g* Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen etc. Es wurden 0·1954 *g* $PbSO_4$ gewogen.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_6N_2Pb$	Gefunden
Pb	33·8	33·9

o-chinolyloxylessigsaures Baryum.

Die Säure wurde in Wasser gelöst, zur Lösung geschlemmter kohlensaurer Baryt zugethan, längere Zeit gekocht, heiss filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und zur starken Concentration eingeengt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Baryumsalz in kleinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Analyse des Baryumsalzes:

0·4439 *g* des lufttrockenen Salzes gaben beim Trocknen auf 110° C. 0·0406 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_6N_2Ba + 3H_2O$	Gefunden
H_2O.....	9·07	9·14

0·4033 *g* krystallwasserfreie Substanz gaben beim Glühen im Tiegel 0·1463 *g* $BaCO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_6N_2Ba$	Gefunden
Ba	25·32	25·23

o-chinolyloxylessigsaures Kalium.

Das Kaliumsalz der Säure wird am besten erhalten, wenn man zu einer genau gewogenen Menge der Chinolyloxylessigsäure, welche sich in einem Glasschälchen befindet, die berechnete Menge titrirter Kalilauge zufliessen lässt, im Wasserbade etwas einengt, mit Thierkohle entfärbt und das Kalisalz aus seiner concentrirten Lösung durch Alkohol als schneeweisse, krystallinische Masse fällt. Das Kalisalz ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Äther. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3711 *g* der lufttrockenen Verbindung gaben beim Trocknen auf 110° 0·0266 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_8O_3NK + H_2O$	Gefunden
H_2O	6·95	7·17

Das Kalium wurde nach dem Einäschern des Salzes mit Schwefelsäure als Kaliumsulfat gewogen.

0·3141 *g* des krystallwasserfreien Kalisalzes gaben 0·1117 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_8O_3NK$	Gefunden
K..........	16·18	15·95

Es wurde noch ein Kupfer-, Calcium- und Magnesiumsalz erhalten, welche aber nicht gut charakterisirt erscheinen. Deshalb unterblieb die Analyse.

Als Derivat des Oxychinolins bildet die *o*-Chinolyloxylessigsäure mit einigen Säuren charakteristische Salze, welche sich mit manchen Chlormetallen zu unlöslichen Doppelsalzen verbinden. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich die Säure zu einem Additionsproducte.

Chlorhydrat.

Das salzsaure Salz der Säure ist leicht darstellbar durch Übergiessen von Chinolyloxylessigsäure mit verdünnter Salzsäure. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt aus der concentrirten Lösung das salzsaure Salz in weissen Nadeln, die an der Luft licht-citronengelb werden. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in heissem Alkohol; aus dieser Flüssigkeit ist es daher leicht krystallisirt zu erhalten. Im Capillarrohre erhitzt, wird es bei 205° C. braun und schmilzt bei 216° C.

Bei der Chlorbestimmung (nach Volhard) wurden zu 0·2325 *g* Substanz 9·6 cm^3 einer $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung verwendet.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N.HCl$	Gefunden
Cl........	14·83	14·71

Platindoppelsalz.

Das Platindoppelsalz entsteht leicht, wenn man die Säure in Wasser löst, einige Tropfen concentrirter Salzsäure zufügt und dann tropfenweise concentrirte Platinchloridlösung zufliessen lässt, so lange noch etwas herausfällt. Aus heissem, salzsäurehältigem Wasser krystallisirt es in orangegelben Würfeln. In heissem Wasser ist es schwer löslich. Eine Krystallwasserbestimmung durch Trocknen des Salzes ist nicht ausführbar, da sich die Substanz hiebei stark ändert und sich zu zersetzen scheint. Überhaupt sind die Verbindungen der Chinolyloxyl-

essigsäure mit Basen viel beständiger als diejenigen, welche mit Säuren gebildet werden. Es geht daraus hervor, dass die Chinolyloxylessigsäure in viel höherem Grade sauren als basischen Charakter besitzt. Im Capillarrohre erhitzt, zersetzt sich das Platindoppelsalz unter Aufbrausen bei 210° C.

Beim Glühen des Salzes ergaben 0·3166 *g* Substanz 0·0724 *g* Platin. Dieses Resultat stimmt auf ein Doppelsalz mit 2 Molekülen Krystallwasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$	Gefunden
Pt........	22·8	22·87

Quecksilberverbindung.

Dieses Additionsproduct ist leicht in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages darstellbar, der auf Zusatz von Sublimatlösung zur wässerigen Lösung der Säure als ein in heissem und kaltem Wasser, sowie auch in Alkohol unlöslicher Niederschlag herausfällt. Er wird filtrirt, mit heissem Wasser und etwas Alkohol gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet.

Die Analyse ergab:

0·4727 *g* Substanz gaben beim Trocknen bei 110° C. 0·0334 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_9O_3N)_2HgCl_2+3H_2O$	Gefunden
H_2O........	7·38	7·07

Das Quecksilber wurde durch Glühen mit Kalk in einem auf der einen Seite zugeschmolzenen, auf der anderen Seite zu einem Capillarrohre ausgezogenen Glasrohre bestimmt. In einem Porzellantiegel, in welchen das untere Ende des Capillarrohres hineinragte, wurde das metallische Quecksilber aufgefangen, gewaschen und gewogen. Dieselbe Substanzmenge

wurde zur Chlorbestimmung verwendet, indem der Inhalt des Glasrohres in Wasser eingetragen, mit Salpetersäure angesäuert etc. und in der Lösung das Chlor bestimmt wurde.

0·4224 *g* krystallwasserfreie Substanz gaben 0·1241 *g* metallisches Quecksilber.

0·4224 *g* krystallwasserfreie Substanz erforderten bei der Chlorbestimmung nach Volhard 12·4 cm^3 einer $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_9O_3N)_2HgCl_2$	Gefunden
Hg	29·54	29·37
Cl	10·49	10·42

Zinndoppelsalz.

Das salzsaure Salz der Säure wird mit Zinnsalzlösung versetzt und der entstandene Niederschlag wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es ist eine körnig-krystallinische Masse, leicht löslich in heissem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Beim Trocknen auf 110° wird es dunkelfarbig und scheint sich zu zersetzen.

In 0·308 *g* des Doppelsalzes wurde das Zinn als Schwefelzinn gefällt, welches beim gelinden Rösten im Tiegel in SnO_2 übergeht und als solches gewogen wurde. Es gab 0·1031 *g* SnO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N.HCl.SnCl_2 + H_2O$	Gefunden
Sn	26·5	26·35

Jodhydrat.

Die concentrirte, wässerige Lösung der Säure wird in der Hitze mit Jodwasserstoffsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Jodhydrat in gelben Nadeln, welche filtrirt und

aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Es löst sich in heissem Alkohol. Die Jodbestimmung wurde direct am lufttrockenen Salze nach Volhard vorgenommen, weil sich das Jodhydrat beim Trocknen auf 110° bräunt. Im Capillarrohre erhitzt, bräunt es sich bei 120° und schmilzt bei 193° C. zu einer dunklen Flüssigkeit.

0·2569 *g* der lufttrockenen Substanz erforderten 7 cm^3 einer $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N.HJ+2H_2O$	Gefunden
J..........	34·6	34·6

Sulfat.

Man fügt zur heissen concentrirten Lösung der Säure in Wasser tropfenweise Schwefelsäure zu. In der Kälte krystallisirt das Sulfat als weisse, strahlig-krystallinische Masse. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. Löslich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen im Capillarrohre schmilzt es scharf bei 115° C.

0·4782 *g* der lufttrockenen Substanz gaben beim Trocknen auf 102° 0·0522 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
H_2O........	10·68	10·91

0·426 *g* krystallwasserfreier Substanz gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 0·3297 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N.H_2SO_4$	Gefunden
SO_3......	26·58	26·5

Dibromchinolyloxylessigsäure.

Ebenso wie *o*-Oxychinolin durch Brom leicht in Bromsubstitutionsproducte übergeht, unter Bildung von Dibromoxychinolin, lassen sich auch in der *o*-Chinolyloxylessigsäure zwei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzen, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit Bromwasser versetzt, den hiedurch entstehenden Niederschlag filtrirt, mit Wasser wäscht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise die Dibrom-*o*-Chinolyloxylessigsäure in orangegelben Nadeln, welche fächerförmig vereinigt sind. Sie ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Äther löslich und aus diesen Flüssigkeiten krystallisirbar. Im Capillarrohre erhitzt, bräunt sie sich und schmilzt bei 203° C.

Zur Ausführung der Brombestimmung wurden 0·1886 *g* lufttrockener Substanz mit Ätzkalk geglüht, in Wasser eingetragen, mit Salpetersäure angesäuert etc. und in der Lösung das Brom nach Volhard bestimmt. Es waren 10·4 cm^3 einer $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung nothwendig.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_2O_3N$	Gefunden
Br	44·25	44·1

Versuche zur Darstellung des Äthylesters.

Es wurde versucht, ob Monochloressigsäureäthylester mit Oxychinolinnatrium in alkoholischer Lösung unter Bildung von *o*-Chinolyloxylessigsäureäthylester reagire. Es geht aber die Reaction in anderer Richtung vor sich, indem der Chloressigsäureester durch Natriumalkoholat verseift wird. Ein zweiter Versuch zur Darstellung des Esters nach Fischer[1] führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate, doch behalte ich mir Versuche zur Darstellung des Esters vor.

---

[1] Über Esterbildung. Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 1895, 3. Bd.

Verlauf der Reaction in wässeriger Lösung.

Nach der in dieser Mittheilung angegebenen Methode wird die *o*-Chinolyloxylessigsäure vortheilhaft in alkoholischer Lösung hergestellt. Wenn man die Reaction in wässeriger Lösung vor sich gehen lässt, so entstehen erhebliche Mengen einer aus der alkalischen Lösung durch Äther ausschüttelbaren Base (Schmelzpunkt 59° C.), welche mit Schwefelsäure und Salzsäure wohl charakterisirte Salze bildet. Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid ein in lichtgelben, verfilzten, seidenähnlichen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Diese Base ist vielleicht ein Analogon des Betaïns und wäre als *o*-Oxychinolinbetaïn zu bezeichnen, dem folgende Formel entspräche:

$$\begin{array}{l} CH_2—NC_9H_7O \\ \mid \qquad\quad / \\ COO \end{array}$$

Die Constitution und Eigenschaften dieser Base und ihrer Verbindungen sollen nächstens genau studirt werden.



II. SITZUNG VOM 14. JÄNNER 1897.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang theilt eine Methode mit, die Capacität von Condensatoren mit Hilfe der Wage zu bestimmen.

III. SITZUNG VOM 21. JÄNNER 1897.

Das c. M. Herr Prof. J. M. Pernter in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Farben des Regenbogens und der weisse Regenbogen«.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Heinrich v. Omorovicza, Ingenieur in Wien, vor, welches die Aufschrift führt: »Über Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht zwei von ihm in Gemeinschaft mit Herrn E. Haschek ausgeführte Arbeiten: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« (VI. und VII. Mittheilung).

Ferner überreicht Herr Prof. Exner eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn F. Hasenöhrl: »Über den Temperaturcoëfficienten der Dielektricitätsconstante in festen Isolatoren«.

Das w. M. Herr Prof. Sigmund Exner überreicht eine im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Alfred Exner, betitelt: »Anwendung der Engelmann'schen Bakterienmethode auf die Untersuchung thierischer Gewebe«.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt Namens der Commission für die petrographische Erforschung der Centralkette der Ostalpen den von dem c. M. Prof. F. Becke in Prag eingesandten Bericht über den Fortgang der Arbeiten im letzten Jahre vor, der sich an die Mittheilungen anschliesst, welche in

den Sitzungen vom 14. Februar 1895 und 23. Jänner 1896 über denselben Gegenstand erstattet wurden.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übergibt eine vorläufige Mittheilung des M. Dr. W. Pascheles, Assistenten am Rudolfs-Hospital, welcher theils auf der Abtheilung des Primarius R. v. Limbeck, theils im chemischen, von Dr. E. Freund geleiteten Institute dieser Anstalt, Versuche über Quellung ausgeführt hat.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

IV. SITZUNG VOM 4. FEBRUAR 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. III, Heft VI—VII (Juni—Juli 1896).

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Februar d. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn k. k. Regierungsrath und Universitätsprofessor Dr. Constantin Freiherrn v. Ettingshausen in Graz.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das k. u. k. Ministerium des Äussern theilt mit, dass der k. u. k. diplomatische Agent in Cairo telegraphisch beauftragt worden ist, Vorsorge zu treffen, dass ein Mitglied des internationalen Sanitäts-Conseils in Alexandrien die von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zum Studium der Pest nach Bombay entsendete Expedition auf der Fahrt durch den Suez-Canal begleite.

Ferner theilt das k. u. k. Ministerium des Äussern mit, dass der Staats-Secretär für Indien das Gouvernement von Bombay angewiesen hat, die von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften dahin entsendeten ärztlichen Forscher auf das Entgegenkommendste zu empfangen und denselben alle Erleichterungen zu Theil werden zu lassen.

Der Secretär bringt zur Kenntniss, dass sowohl die General-Direction der Südbahn-Gesellschaft, als auch die Direction des Österreichischen Lloyd die kostenfreie Beförderung der ärztlichen Mission nach Indien zur Hin- und Rückreise auf der Eisenbahnlinie Wien—Triest, beziehungs-

weise auf den Lloyd-Dampfern der Eillinie Triest—Bombay auch in diesem Falle wieder in munificentester Weise gewährt hat.

Herr Prof. Rudolf Andreasch an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing übersendet eine mit Unterstützung der kaiserl. Akademie ausgeführte Arbeit: »Zur Kenntniss der Thiohydantoine« (IV).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss der Doppelchromate«, von Prof. Josef Zehenter an der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.
2. »Die Undulationen ebener Curven C_6^4«, von Prof. Wilh. Binder an der n. ö. Landes-Oberreal- und höheren Gewerbeschule in Wiener-Neustadt.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics überreicht eine Abhandlung von Dr. C. Diener: »Über ein Vorkommen von Orthoceren und Ammoniten im südtirolischen Bellerophonkalk«.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung des Privatdocenten Dr. L. Réthi vor, betitelt: »Untersuchungen über die Schwingungsform der Stimmbänder bei den verschiedenen Gesangsregistern«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung von Dr. R. Daublebsky v. Sterneck in Wien: »Über einen Satz der additiven Zahlentheorie«.

V. SITZUNG VOM 11. FEBRUAR 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. II. b, Heft VIII—X (October bis December 1896).

Herr Prof. Dr. Friedrich Czapek an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag übersendet eine Arbeit: »Über die Leitungswege der organischen Baustoffe im Pflanzenkörper«.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung des Prof. Dr. S. Schenk: »Über die Aufnahme des Nahrungsdotters während des Embryonallebens« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner überreicht den sechsten Theil seiner »Pflanzenphysiologischen Mittheilungen aus Buitenzorg«, betitelt: »Zur Physiologie von *Taeniophyllum Zollingeri*«.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. Edm. v. Mojsisovics legt namens der Erdbeben-Commission die ersten Publicationen dieser Commission vor. Dieselben führen den Titel: »Mittheilungen der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften« und enthalten:

I. Berichte über die Organisation der Erdbebenbeobachtung, nebst Mittheilungen über während des Jahres 1896 erfolgte Erdbeben.

II. Bericht über das Erdbeben von Brüx am 3. November 1896, von dem c. M. Prof. Friedrich Becke in Prag.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine Mittheilung von Dr. Rud. Wegscheider: »Über die quantitative Analyse des Werkkupfers«.

Notiz über die quantitative Bestimmung des Kupfers

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die eben erschienene Abhandlung von Murmann[1] »Über die quantitative Analyse des Werkkupfers« enthält einige auf Missverständniss beruhende Angaben über den Inhalt meiner vor einiger Zeit veröffentlichten Mittheilung über die quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür,[2] welche ich im Nachfolgenden berichtigen möchte.

I. Murmann sagt in seiner Abhandlung: »Da ..... eine Arbeit von Wegscheider erschien ...., welche als Fehler beiläufig —0·3% bei aufmerksamer Behandlung angab«, ferner: »Die erhaltenen Resultate scheinen also eine Bestätigung der Ansicht Wegscheider's u. A. zu geben dafür, dass die Sulfürmethode zu niedrige Zahlen gibt«. Thatsächlich habe ich aber an keiner Stelle behauptet, dass die Sulfürmethode bei gelindem Glühen zu niedrige Zahlen gebe. Auch kann aus meinen Analysen ein solcher Schluss nicht gezogen werden. Die erhaltenen Resultate stelle ich in folgender Tabelle zusammen; unter I. stehen die Seiten meiner Veröffentlichung, auf denen die betreffende Analyse mitgetheilt ist, unter II. die Gramme Kupfersulfür, welche nach der Rechnung hätten erhalten werden sollen, unter III. die wirklich erhaltene Menge in Grammen, unter IV. der Fehler in Milligrammen, unter V. der Fehler in Procenten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 697 (1896).

[2] Monatshefte für Chemie, *14*, 315 (1893).

I.	II.	III.	IV.	V.
316	0·2907	0·2906—0·2913	—0·1 bis +0·6	—0·05 bis +0·19
316—318	0·3653	0·3640	—1·3	—0·36
321	0·4262	0·4273	+1·1	+0·26

Als Ausgangsmaterial diente krystallisirter Kupfervitriol. Bei der erstangeführten Analyse wurde das Kupfer zuerst mit Kalilauge ausgefällt und das erhaltene Oxyd in Sulfür verwandelt. Bei der zweiten und dritten wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt; das erhaltene Sulfid wurde bei der zweiten Analyse sofort, bei der dritten nach vorhergegangenem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom dem Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen.

Den Schluss, dass die Sulfürmethode zu niedrige Ergebnisse liefere, gestatten die erhaltenen Zahlen nicht, und zwar selbst dann nicht, wenn man bloss die zweite Analyse (als die einzige, bei welcher keine unnöthigen Nebenoperationen vorgenommen wurden) berücksichtigen wollte. Es ist unzulässig, einen solchen Schluss aus einer einzigen Analyse zu ziehen, bei der die Abweichung vom theoretischen Werth 1 *mg* nicht wesentlich übersteigt. Ein Fehler von ungefähr 1 *mg* kann bei einer nur mit den bei gewöhnlichen Analysen üblichen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Bestimmung leicht als Summe der Versuchsfehler (Wägefehler, Verluste bei der Überführung des Niederschlages auf das Filter und in den Tiegel u. s. w.) entstehen. Diese Versuchsfehler sind von der Grösse des Niederschlages nahezu unabhängig und würden bei Anwendung der kleinsten von Murmann in Arbeit genommenen Substanzmenge (1·4 *g* Kupfersulfür) einen Fehler von weniger als 0·1% hervorgerufen haben.

Durch diese Bemerkungen soll weder die Möglichkeit geleugnet werden, dass das Resultat der zweiten Analyse durch einen Mutterlaugeneinschluss der Kupfervitriolkrystalle beeinflusst wurde, noch das Verdienst Murmann's bestritten werden, gezeigt zu haben, welch hoher Genauigkeit die Sulfürmethode fähig ist.

II. Gegenüber der Bemerkung Murmann's: »Im Gegensatze zu Wegscheider's Vorschrift, bloss mit der Spitze der Bunsenflamme den Tiegel zu erhitzen«, constatire ich, dass ich

eine derartige Vorschrift nicht gegeben habe. Vorgeschrieben habe ich Erhitzen zur gelinden Rothgluth, so dass die am Tiegelboden anliegenden (und daher am stärksten erhitzten) Theile höchstens auf 650° erhitzt werden.

Allerdings habe ich bei meinen angeführten Analysen das gelinde Glühen in der Weise ausgeführt, dass ich wesentlich den Tiegelboden erhitzte. Dies geschah insbesondere mit Rücksicht auf die von mir benützte Schätzung der erreichten Temperatur und war bei der Kleinheit der angewendeten Mengen zulässig. Dass ich nicht untersucht habe, wie man insbesondere grössere Niederschläge am zweckmässigsten erhitzt, geht aus der Anmerkung auf S. 318 hervor.

Die von Murmann erreichte Genauigkeit beruht vermuthlich nicht darauf, dass bei seinen Versuchen kein Kupfersulfürtheilchen über 600—650° erhitzt wurde, sondern hängt theilweise mit der kurzen Dauer des Erhitzens zusammen, welche die Überhitzung eines kleinen Theiles des Niederschlages praktisch unschädlich macht; ich habe in meiner Mittheilung hervorgehoben, dass die Reaction zwischen Kupfersulfür und Wasserstoff langsam verläuft und daher auch bei zu starkem, aber genügend kurzem Glühen annähernd richtige Resultate erhalten werden können. Es kommt noch hinzu, dass eine in geringem Masse eintretende Reduction das procentische Ergebniss um so weniger beeinflusst, je grösser die Menge des Sulfürs ist, da die reducirte Menge unter sonst gleichen Umständen nicht der Masse des Sulfürs proportional ist, sondern viel langsamer wächst.

III. Murmann sagt: »Die Ansicht Wegscheider's und Anderer, dass der Grund für die zu hohen Zahlen beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff der sei, dass das Sulfid auch bei höherer Temperatur bloss nicht vollkommen zersetzt wird, ist also nicht ganz zutreffend und dahin zu erweitern, dass es sich sogar theilweise erst bilde«. Ich habe mein Resultat in den Satz zusammengefasst: »Im Schwefelwasserstoffstrom lässt sich also reines Kupfersulfür nicht erhalten; offenbar bleibt etwas Sulfid unzersetzt«. Die von Murmann gemachte Einschaltung des Wörtchens »bloss« ist vollständig unberechtigt und verändert den Sinn meines Satzes. Denn die Unvollstän-

digkeit der Reaction ist selbstverständlich die Folge eines Gleichgewichtes zwischen zwei Reactionen. Da die Zersetzung des Kupfersulfids im Schwefelwasserstoffstrom rasch verläuft (bei meinem Versuche wurden bei 720° in einer halben Stunde über 90% in Sulfür verwandelt), muss sie in nicht zu langer Zeit (etwa in einer bis anderthalb Stunden) praktisch vollständig werden, wenn keine andere Reaction nebenhergeht; da sie aber nicht vollständig wird, muss eine zweite Reaction stattfinden, welche zum Eintreten eines Gleichgewichtes führt. Dies ausdrücklich auseinanderzusetzen, hielt ich für überflüssig. In der That habe ich bereits auf S. 320—321 meiner Mittheilung gezeigt, dass Kupfersulfür beim Glühen mit Schwefel im Schwefelwasserstoffstrom an Gewicht zunimmt, was schwerlich anders als durch Bildung von Kupfersulfid erklärt werden kann; Murmann hat die Gewichtszunahme im Schwefelwasserstoffstrom auch ohne Schwefelzusatz nachgewiesen und dadurch die Reaction, welche die vollständige Überführung des Sulfids in Sulfür im Schwefelwasserstoffstrom hindert, in reiner Form verwirklicht. Für den Zweck meiner Arbeit war die Ausführung dieses Versuches nicht nöthig.

Beiträge zur Kenntniss der Doppelchromate

von

Josef Zehenter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.

I. Einwirkung von Natriumcarbonat auf Kaliumdichromat.

Im 62. Bande (A. F.) des Journals für praktische Chemie findet sich S. 261 eine Mittheilung von Samuel Johnson über eine leichte Bereitungsweise des neutralen Natriumchromats. Er stellt es dar, indem eine Lösung von Kaliumdichromat mit Natriumcarbonat gesättigt und hierauf bei 0° verdunstet wird. Nach seinen Angaben enthält dasselbe keine Spur Kalium und ist seine Zusammensetzung $Na_2CrO_4 + 10H_2O$.

In der Absicht, zu einem Doppelsalze von der Formel $K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$ zu gelangen, wurde der obige Versuch unter etwas geänderten Bedingungen wiederholt und dabei folgende Beobachtungen gemacht:

Eine siedend heisse Lösung von Kaliumdichromat gab nach dem Neutralisiren mit Soda, welche in einer Menge entsprechend der Gleichung $K_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2$ zur Verwendung kam, eine schwefelgelbe Flüssigkeit, die nach der zuerst über freiem Feuer und dann im Vacuum über Schwefelsäure vorgenommenen Concentration theils platten-, theils säulenförmige, oft zu Büscheln vereinigte Krystalle lieferte. Dieselben zeigten, auf 150—160° erhitzt, keinen Gewichtsverlust, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprachen einem Doppelsalze von der Formel $3K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cr........	27·91	27·95
K	31·61	31·50
Na	6·15	6·19

100 Theile Wasser vermögen bei 14° C. 64·2 Theile des Salzes zu lösen, das specifische Gewicht wurde in wasserfreiem Benzol bei 15° C. gleich 2·719 gefunden.

Die erhaltenen Krystalle entsprechen ihrer Zusammensetzung nach dem Doppelsalze, das von Hauer[1] durch freiwilliges Verdunsten von Kalium- und Natriumchromat erhalten wurde. Rose[2] hat es durch Zusammenschmelzen von Kaliumdichromat und Soda dargestellt, und Wyrouboff[3] hat dasselbe nach Hauer nochmals krystallographisch untersucht.

Bei weiterer Concentration der Mutterlauge scheiden sich zu Drusen vereinigte, plattenförmige, zart gebaute Krystalle ab, welche sich bei der Untersuchung gleich zusammengesetzt dem früheren Doppelsalze erwiesen, nur dass sie noch ein halbes Molekül Krystallwasser enthielten.

Bei 150° getrocknet verloren die vollkommen lufttrockenen, von verschiedenen Darstellungen herrührenden Krystalle 1·5, 1·44 und 1·1% Wasser, während die Formel $3K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ für $\frac{1}{2}H_2O$ 1·19% verlangt. Eine Chromsäurebestimmung, in der lufttrockenen Substanz ausgeführt, ergab 53·42%, während der Theorie 53·08% entsprechen. Die Analyse des wasserfreien Körpers gab Zahlen, die mit der Formel $3K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$ übereinstimmten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cr........	28·02	27·95
K	31·22	31·50
Na	6·77	6·19

[1] Journal für prakt. Chemie, A. F., 83. Bd., S. 356.

[2] Poggendorff's Annal., 52. Bd., S. 585.

[3] Zeitschrift für Krystallographie, 8. Bd., S. 635.

100 Theile Wasser lösen bei 14° C. 66·4 Theile des Salzes; das specifische Gewicht, bestimmt durch Wägen in Benzol, war bei 15° C. gleich 2·575.

Die Mutterlauge dieses wasserhältigen Doppelsalzes lieferte nach längerem Stehen neben geringen Mengen der früheren Körper eisblumenartig aussehende Krystalle, welche sich oft plötzlich beim Schütteln der syrupösen Mutterlauge bildeten und mit Salzsäure ganz geringes Aufbrausen zeigten. Zu ihrer Reinigung umkrystallisirt, stellten sie dann schwefelgelbe, oft stark verfilzte Nadeln dar, welche sehr leicht löslich sind. Die Analyse gab Zahlen, die für $Na_2CrO_4+4H_2O$ stimmen.

Die lufttrockene Substanz verliert bereits beim längeren Liegen an der Luft, noch mehr im Vacuum über Schwefelsäure, vollständig beim Trocknen auf 150° ihr Krystallwasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $Na_2CrO_4+4H_2O$
	I	II	
$4H_2O$	30·33	30·39	30·75

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cr	31·99	32·11
Na	27·95	28·44

Wie H. Traube[1] mittheilt, konnte er ebenfalls die Existenz eines Natriumchromates mit 4 Mol. Krystallwasser, welche zuerst von Gernez beobachtet, von Retgers aber bezweifelt wurde, bestätigen. Zu einem ähnlichen Resultate ist auch Wyrouboff[2] gelangt.

Die Ausbeute der hier erwähnten Salze betrug unter Zugrundelegung der Menge des angewandten Kaliumdichromates ungefähr 40% an dem erstbesprochenen Salze, 30% an dem in zweiter Stelle genannten und 20% an dem letzterwähnten, wobei zu bemerken ist, dass die letzten Mutterlaugen nicht mehr Berücksichtigung fanden.

---

[1] Zeitschrift für Krystallographie, 22. Bd., S. 138.

[2] Desgl. 8. Bd., S. 626.

Der Versuch der Neutralisation von Natriumdichromat mit Kaliumcarbonat lieferte dieselben Producte.

Vergleicht man die durchgeführten Versuche mit dem von Johnson angestellten, so sieht man, dass ein Natriumchromat mit 10 Mol. Wasser sich bei den ersteren nicht bildet, sondern dass ausser zwei Doppelchromaten noch Natriumchromat mit 4 Mol. Wasser erzeugt wird. Es scheint also die Temperatur, bei der die Sättigung und das Verdunsten vorgenommen wird, von wesentlichem Einfluss auf die sich bildenden Producte zu sein.

II. Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Ammoniumdichromat.

An der früher erwähnten Stelle machte Johnson auch eine Mittheilung über chromsaures Kaliammoniak, welches er durch Versetzen einer warm gesättigten Lösung von Kaliumdichromat mit concentrirtem Ammoniak und Verdunsten bei niedriger Temperatur erhielt. Das Doppelsalz hat nach ihm die Formel $K_2CrO_4+(NH_4)_2CrO_4$, gibt an der Luft Ammoniak ab und wird gelbroth. Nach Étard[1] wird dieses Salz durch Vermischen heisser Lösungen von Ammoniumchlorid und Kaliumchromat und nachherigem Verdunsten in langen, gelben und glänzenden Nadeln gebildet, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Es wurde nun untersucht, wie sich Ammoniumdichromat gegenüber Kaliumcarbonat verhält. Schwierigkeiten bereitete dabei die Eigenschaft des erhaltenen Körpers, leicht Ammoniak abzuspalten, so dass ein Umkrystallisiren, ein Abdampfen auf dem Wasserbade oder im Vacuum, ja selbst blosses Stehenlassen der wässerigen Lösung vermieden werden muss. Nach einer Reihe von Versuchen wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Eine concentrirte wässerige Lösung von Ammoniumdichromat wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel Kaliumcarbonat versetzt, als der Gleichung $(NH_4)_2Cr_2O_7+K_2CO_3 = 2KNH_4CrO_4+CO_2$ entspricht, die schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit filtrirt und hierauf mit der

[1] Compt. rend., 85. Bd., p. 443.



fünffachen Menge Alkohol von 90—95% versetzt; der erhaltene Krystallbrei filtrirt, mit Alkohol gewaschen, gut abgesaugt, abgepresst und getrocknet. Zur Reinigung wurde die Masse nochmals in möglichst wenig Wasser gelöst und die Fällung mit Alkohol wiederholt. Der nun erhaltene schwefelgelbe Krystallbrei bestand, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen, oft verfilzten, einheitlich aussehenden Nädelchen, die in vollkommen trockenem Zustande ziemlich beständig sind, im feuchten aber unter Abspaltung von Ammoniak bald ihre Form verlieren.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu einem Doppelsalze von der Formel $3K_2CrO_4+2(NH_4)_2CrO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
NH_4	8·18	7·96	8·14
K	26·38	25·91	26·46
Cr	29·56	29·39	29·34
CrO_3	56·79	56·66	56·39

Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, ihr specifisches Gewicht, in Benzol gemessen, betrug 2·403 bei 15° C. Kocht man sie mit der nöthigen Menge Wasser, so verschwindet die schwefelgelbe Färbung der Lösung, um unter reichlicher Abspaltung von Ammoniak einer rothen Platz zu machen. Aus der rückständigen Flüssigkeit krystallisirt Kaliumdichromat, aus der Mutterlauge desselben Kaliumchromat aus. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche lieferten 0·927 *g* des Doppelsalzes nach dem Verdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes 0·808 *g*, während die Theorie nach der Formelgleichung $2(NH_4)_2CrO_4+3K_2CrO_4 = 2K_2Cr_2O_7+K_2CrO_4+4NH_3+2H_2O$ 0·818 *g* verlangt. Beim Erhitzen der Substanz für sich allein oder im Wasserstoffstrome auf 160° findet gleichfalls Entweichen von Ammoniak und Wasser in einer Menge statt, wie sie obiger Formelgleichung entspricht. 11·72% Verlust ergab der Versuch, 11·73% verlangt die Theorie. Was die Ausbeute des beschriebenen Doppelsalzes betrifft, so lässt sich

dafür keine bestimmte Zahl angeben, da ein Theil immer durch Zersetzung im früher angedeuteten Sinne, die auch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, verloren geht.

III. Einwirkung von Natriumcarbonat auf Ammoniumdichromat.

Wyrouboff[1] stellte durch Mischung der Lösungen von Natriumchromat und Ammoniumchromat und nachheriges Auskrystallisiren ein Doppelsalz von der Formel $NaNH_4CrO_4 + 2H_2O$ dar und beschrieb es in krystallographischer Hinsicht.

Es stellte sich nun heraus, dass sich dasselbe auch beim Absättigen von Ammoniumdichromat mit Natriumcarbonat bildet. Dabei wurde in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des vorigen Doppelsalzes verfahren. Nach dem Zusatze von Alkohol setzte sich zunächst eine ölartige Flüssigkeit ab, die aber bald zu mehr oder weniger deutlichen Krystallen erstarrte. Die Reinigung wurde gleichfalls durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol erreicht. Will man möglichst grosse Krystalle erzielen, so versetzt man die wässerige Lösung nur mit so viel Alkohol, dass sich eine deutliche Trübung bildet, und lässt dann längere Zeit bei niedriger Temperatur und im Dunkeln stehen. Am Lichte tritt eine weitergehende Zersetzung ein, ähnlich jener, welche alkoholische Lösungen von Natrium- und Ammoniumdichromat erleiden.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel $NaNH_4CrO_4 + 2H_2O$ entsprechen.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
NH_4	9·32	9·35
Na	12·33	11·94
Cr	27·00	26·96
CrO_3	51·63	51·80

Beim Versuche, das Krystallwasser durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zu entfernen, wurden meist etwas

[1] Zeitschrift für Krystallographie, 4. Bd., S. 417.

zu hohe Zahlen erhalten, was auf eine beginnende Zersetzung schliessen lässt. So wurden in drei Versuchen 19·75, 19·12 und 18·80% Verlust erhalten, während die Rechnung für 2 Mol. Krystallwasser 18·64% verlangt.

Die Krystalle sind prismenförmig, in Wasser leicht löslich, ihr specifisches Gewicht, bestimmt bei 15° C. durch Wägen in wasserfreiem Benzol, wurde gleich 1·842 gefunden. Beim Liegen der trockenen Substanz an der Luft tritt keine Gewichtsabnahme ein; erhitzt man sie auf 150—180°, so findet Zersetzung statt, Ammoniak und Wasser werden abgespalten, und zwar entspricht der Vorgang, wie ein quantitativ ausgeführter Versuch lehrte, wahrscheinlich der Formelgleichung $2 NaNH_4CrO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2 NH_3 + H_2O$; der Gewichtsverlust betrug einschliesslich des Krystallwassers 32·61%, während sich 32·04% berechnen. Auch beim Kochen der wässerigen Lösung geht eine ähnliche Umwandlung vor sich.

IV. Einwirkung von Lithiumcarbonat auf Kaliumdichromat.

Versuche, durch Sättigen von Ammoniumdichromat mit Lithiumcarbonat ein den früheren Körpern analoges Doppelsalz darzustellen, führten bis jetzt zu keinem günstigen Resultate, wohl aber war dies der Fall, als an Stelle von Ammoniumdichromat Kaliumdichromat zur Verwendung kam. Dabei wurde wie bei der Gewinnung des unter I erwähnten Doppelsalzes vorgegangen, die gesättigte Lösung einfach im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Zunächst krystallisirte neben geringen Mengen von Kaliumdichromat Kaliumchromat aus, und erst dann wurden schön goldgelbe, bald grössere, bald kleinere nadelförmige Krystalle erhalten, die aber schwer lufttrocken zu bekommen sind, da sie bald zerfliessen. Die so gut als möglich durch Abpressen lufttrocken gemachte Substanz verlor beim Stehen über Schwefelsäure ohne Anwendung des Vacuums einmal 2·11%, ein zweites Mal 2·99%, während die Formel $K_2CrO_4 + Li_2CrO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ für $\frac{1}{2} H_2O$ 2·7% verlangt. Beim Trocknen im Vacuum und bei höherer Temperatur findet keine Gewichtsabnahme mehr statt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel $K_2CrO_4 + Li_2CrO_4$ entsprechen.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
K	24·12	—	24·13
Li	4·38	—	4·34
Cr	32·01	32·25	32·10

Das specifische Gewicht, durch Wägen in Benzol bei 15° C. bestimmt, war gleich 2·539.

In der Literatur findet sich eine Abhandlung von H. Traube,[1] in der er die Analyse und Krystallform einiger Lithiumsalze mittheilt. Unter Anderem beschreibt er Mischkrystalle von der Zusammensetzung [$9KLiSO_4+KLiCrO_4$]; ein Kaliumlithiumchromat allein konnte er in deutlichen Krystallen nicht erhalten. Erwähnt mag noch werden, dass Traube[2] durch Abstumpfen einer Lösung von Natriumdichromat mit Lithiumcarbonat Krystalle von der Formel $3(Na_2CrO_4+3H_2O)+Li_2CrO_4+3H_2O$ erhielt und dieselben auch gemessen hat.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen sei noch erwähnt, dass als Grundlage zur Berechnung der einzelnen Zahlen die Atomgewichte nach Lothar Meyer-Seubert in Anwendung kamen, nur für das Chrom fand die neueste von Meineke[3] bestimmte Zahl 51·94 Benützung. Die Chrombestimmung wurde auf gewöhnliche Weise nach vorhergegangener Reduction durch Fällen mit Ammoniak ausgeführt; das erhaltene Chromhydroxyd jedoch, da es stets etwas Alkali zurückhält,[4] nochmals in Salzsäure gelöst und neuerdings gefällt, worauf es sich für vorliegenden Zweck als genügend rein erwies. Die Bestimmung der Chromsäure geschah auf massanalytischem Wege nach der Methode von Schwarz[5] und wurde bei den Ammoniumdoppelsalzen mit der des Ammoniaks vereinigt.

---

[1] Zeitschrift für Krystallographie, 24. Bd., S. 168.

[2] Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1894, I. Bd., S. 189.

[3] Lieb. Ann., 261. Bd., S. 367.

[4] Berl. Ber., 1889, S. 2038.

[5] Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., I. Bd., S. 381.

Zur Kenntniss der Thiohydantoïne

(IV. Abhandlung)

von

Rudolf Andreasch.

In der letzten Abhandlung[1] wurde mitgetheilt, dass sich Maleïnsäure und Fumarsäure mit dem Thioharnstoffe zu Thiohydantoïnessigsäure condensiren; diese Anlagerung des Thioharnstoffes wird leichter verständlich, wenn man sich denselben in seiner tautomeren Form, also als Iminocarbaminthiosäure, wirksam denkt:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ S-C=NH \\ \\ \quad H_2N \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.S-C=NH \\ |\qquad\quad | \\ CO-HN \end{array}$$

In gleicher Weise verhielt sich auch Diphenylthioharnstoff.

Es lag nun nahe, andere ungesättigte Dicarbonsäuren in ihrem Verhalten zu Thioharnstoffen zu prüfen.

Thiohydantoïn-α-Propionsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOH \\ \qquad\quad | \\ CH_3-CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH.S-C=NH \\ \qquad\quad |\qquad\quad | \\ \qquad\quad CO-NH \end{array}$$

Es wurde zunächst der Versuch mit der Citraconsäure gemacht.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *15*, 664—672 (1895).

Äquivalente Mengen von Citraconsäure und Thioharnstoff wurden, fein gepulvert und gemengt, im Paraffinbade erhitzt. Schon wenige Grade über 100° trat Verflüssigung ein, es entwichen Wasserdämpfe, und nach etwa einstündigem Erhitzen auf 110—120° wurde die Schmelze fest. Eine herausgenommene Probe gab nach dem Kochen mit Lauge und darauf folgendem Ansäuern auf Zusatz von einem Tropfen verdünntem Eisenchlorid eine rasch vorübergehende Blaufärbung, worauf nach Zugabe von Ammoniak eine violettrothe Färbung auftrat. Die Schmelze wurde nun mit wenig Wasser erwärmt, bis sich Alles gelöst hatte, und erkalten gelassen. Es schied sich dann ein weisses, schweres Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop dicke Tafeln von rhomboidalem Umrisse erkennen liess, welche zu kugeligen Drusen zusammengelegt waren. Die Mutterlaugen gaben beim Einengen noch weitere Mengen dieses Körpers in Gestalt weisser krystallinischer Krusten.

Zur Analyse wurde die exsiccatortrockene Substanz bei 100° getrocknet, wobei kein wesentlicher Gewichtsverlust eintrat.

Analysen.

I. 0·2665 *g* Substanz gaben beim Verbrennen im Bajonnetrohr mit Kaliumbleichromat 0·373 *g* Kohlensäure und 0·1036 *g* Wasser, entsprechend 0·10173 *g* Kohlenstoff und 0·1151 *g* Wasserstoff.

II. 0·333 *g* Substanz gaben, nach Will-Varrentrapp verbrannt, so viel Ammoniak, als durch 3·5 cm^3 Normal-Schwefelsäure neutralisirt wurden, entsprechend 0·049 *g* Stickstoff.

III. 0·257 *g* Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·316 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0434 *g* Schwefel.

Diese Werthe führen zur Formel $C_6H_8N_2SO_3$, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	72	38·30	38·17	—	—
H_8	8	4·26	4·32	—	—
N_2	28	14·89	—	14·71	—
S	32	17·02	—	—	16·88
O_3	48	25·53	—	—	—

Die oben erwähnte Eisenreaction nach dem Kochen mit Lauge, welche auf die Bildung einer Thiosäure schliessen lässt, sowie die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung bezeigen, dass ein Derivat des Thiohydantoïns vorliegt, welches gemäss dem folgenden Schema entstanden ist:

$$
\begin{array}{c}
CH_3\ COOH \\
\diagdown\diagup \\
C \\
\| \\
CH \\
| \\
COOH
\end{array}
+
\begin{array}{l}
H \\
| \\
S{=}NH \\
| \\
H_2N
\end{array}
= H_2O +
\begin{array}{l}
CH_3\ COOH \\
\quad\diagdown\diagup \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CH{-}S{-}C{=}NH \\
\quad |\qquad\qquad | \\
\quad CO{-\!\!-}HN
\end{array}
$$

Der neue Körper ist demnach ein Homologes der von Tambach[1] entdeckten Thiohydantoïnessigsäure und kommt ihm demgemäss der Name Thiohydantoïn-α-Propionsäure zu. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 224—225° C. Die Ausbeute betrug oft reichlich 80% der von der Theorie geforderten.

Allerdings könnte die Anlagerung des Schwefelatomes auch an das β-Kohlenstoffatom erfolgen, wodurch dann ein sechsgliedriger Thiohydantoïnring entstünde; doch ist diese Annahme nach den bisherigen Erfahrungen in dieser Körperreihe wenig wahrscheinlich. So z. B. konnte ich aus β-Jodpropionsäure und Thioharnstoff nur einen Körper mit offener Kette, die Iminocarbaminthiopropionsäure, gewinnen.[2] Dass immerhin sechsgliedrige Thiohydantoïnringe existiren, beweisen die Versuche von N. A. Langlet,[3] welcher durch Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Thioharnstoff in Gegenwart von Essigsäureanhydrid einen solchen Körper der Constitution:

$$
CH_3.CO.N.C \begin{array}{c} \diagup\ S{-\!\!-}CH_2\ \diagdown \\ \diagdown\ NH{-}CO\ \diagup \end{array} CH_2
$$

[1] Annal. Chem. Pharm., *280*, 233—246.

[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 377.

[3] Undersökningar inom Azthinserien. Akademisk Afhandling af N. A. Langlet. Upsala, 1896, p. 34. (Nach eingesandtem Abdrucke.)

erhielt. Übrigens sind ähnliche sechsgliedrige Ringe schon früher bekannt gewesen, z. B. das μ-Mercaptopenthiazolin von Gabriel und Sauer.[1]

Immerhin muss erwähnt werden, dass die vorstehend gebrauchte Formel nicht strenge bewiesen ist, da auch durch die zweite Carboxylgruppe Ringschliessung erfolgen kann.

Gleichwie die Thiohydantoïnessigsäure hat der neue Körper sowohl saure, wie basische Eigenschaften. Die wässerige Lösung reagirt sauer und zersetzt kohlensaure Salze in der Wärme.

Barytsalz $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$.

Eine Probe der freien Säure wurde mit Baryumcarbonat gekocht, das neutral gewordene Filtrat eingeengt und, da der rückständige Syrup nicht krystallisiren wollte, mit Alkohol und Äther gefällt. Man erhielt einen amorphen, weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine leicht zerreibliche Masse darstellte. Die wässerige Lösung gibt mit Silberlösung eine gelblichweisse, wenig beständige Fällung, ebenso mit Bleinitrat einen weissen, flockigen Niederschlag.

Analyse:

0·2114 *g* bei 100° getrockneter Verbindung gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·096 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05645 *g* Baryum.

	Berechnet für $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba......	26·81	26·70%

Basisches Kupfersalz $C_6H_7N_2SO_3 . Cu . OH$.

Durch Fällung der Barytsalzlösung mit Kupferacetat wird ein himmelblauer, pulveriger Niederschlag erhalten, der nach seinem Kupfergehalte einem basischen Salze obiger Zusammensetzung entspricht.

Zur Analyse wurde die exsiccatortrockene Substanz bei 100° getrocknet.

Analyse:

0·1948 *g* gaben beim Abrauchen mit Salpetersäure 0·0579 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·04617 *g* Kupfer.

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *23*, 92.

	Berechnet für $C_6H_7N_2SO_3.Cu.OH$	Gefunden
Cu.......	23·59	23·70%

Chlorhydrat $C_6H_8N_2SO_3.HCl$.

Dasselbe wird leicht durch Verreiben der freien Säure mit starker Salzsäure erhalten; anfangs tritt Lösung ein, doch bald verwandelt sich das Ganze in einen Brei feiner Krystallnadeln. Zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure wurde die abgepresste Verbindung in den Natronkalk-Exsiccator gebracht. Zur Analyse löste ich die Verbindung in Wasser und titrirte das Chlor direct nach Volhard mittelst Zehntelnormal-Silberlösung und Rhodankalium.

Analyse:

0·1936 *g* Substanz verbrauchten 8·6 cm^3 Zehntelnormal-Silberlösung, entsprechend 0·03053 *g* Chlor.

	Berechnet für $C_6H_8N_2SO_3.HCl$	Gefunden
Cl........	15·81	15·77%

Vor Jahren wurde von Pike[1] ein Körper beschrieben, den derselbe durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° nach der Gleichung:

$$C_5H_4O_3 + CH_4N_2S = C_6H_8N_2SO_3$$

erhalten hatte. Er legte demselben die Constitution einer Citraconthiocarbaminsäure:

$$H_2N—CS—NH—CO—C_3H_4—COOH$$

bei.

Es war nun sehr naheliegend, dass sich das Citraconsäureanhydrid nicht anders als die Citraconsäure selbst verhalten würde, dass also die Pike'sche Verbindung mit der Thiohydantoïnpropionsäure identisch sei. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Es wurden 10·5 *g* frisch

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1106.

dargestellten Citraconsäureanhydrids mit der äquimolecularen Menge Thioharnstoff im Kölbchen im Paraffinbade durch zwei Stunden auf 110—125° erhitzt. Die hellgelbe, zähe Masse wurde mit wenig Wasser erwärmt, das dabei abgeschiedene Krystallpulver nach dem Erkalten abgesaugt und aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich war, umkrystallisirt.

Es zeigte darnach alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung, gab nach dem Kochen mit Lauge die »Thioglycolsäurereaction« mit Eisenchlorid und schmolz bei 224°, während Pike als Schmelzpunkt seiner Verbindung 222—223° angibt. Es ist sonach an der Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln. Zum Überflusse wurde noch eine Verbrennung ausgeführt.

Analyse:

0·223 *g* der bei 100° getrockneten Verbindung gaben bei der Verbrennung mit Kaliumbleichromat im Bajonnetrohr 0·3123 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser, entsprechend 0·08517 *g* Kohlenstoff und 0·0097 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_6H_8N_2SO_3$	Gefunden
C..........	38·30	38·19%
H	4·26	4·35

Der Process zwischen Citraconsäureanhydrid und Thioharnstoff vollzieht sich mithin gemäss dem Schema:

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_3.C \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \end{array} \Big> O + \begin{array}{c} H \\ | \\ S.C{=}NH \\ | \\ H_2N \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_3.CH \\ | \\ CH.S.C{=}NH, \\ | \\ CO{-}HN \end{array}$$

und es ist daher der Name einer Citraconthiocarbaminsäure aus der Literatur zu streichen und der richtigere einer Thiohydantoïn-α-Propionsäure dafür zu setzen.

Spaltung der Thiohydantoïn-α-Propionsäure durch Barythydrat.

War die für obigen Körper angenommene Constitution richtig, so musste derselbe bei der Spaltung durch Basen in Sulfhydrylbrenzweinsäure und Cyanamid zerfallen.

Die heisse, wässerige Lösung von 8 *g* Thiohydantoïnessigsäure wurde mit 20 *g* Barythydrat, ebenfalls in kochendem Wasser gelöst, versetzt, und die Flüssigkeit durch etwa eine Viertelstunde gekocht; nach dieser Zeit hatte sich ein geringer Niederschlag von kohlensaurem Baryt abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Schwefelsäure stark angesäuert, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat wiederholt mit grösseren Mengen Äther ausgeschüttelt. In der ausgeschüttelten Flüssigkeit sollte sich Cyanamid vorfinden, doch konnte dies nicht nachgewiesen werden, wohl deshalb, weil es durch die Alkaliwirkung weiter verändert wurde.

Beim Verdampfen der Ätherauszüge hinterblieb eine weisse Krystallmasse, welche schon bei mässiger Wärme flüssig wurde. Da die freie Säure wenig Garantie für genügende Reinheit bot und auch die Salze der Säure, wie unten näher ausgeführt, wenig günstig in ihren Eigenschaften für die Analyse waren, wurde nach einem besser krystallisirenden und leichter rein zu erhaltenden Derivate gesucht. Ein Mittel hiezu schien die Benzylverbindung zu bieten, da dieselbe neuerdings von F. Suter[1] für die Abscheidung von Thiosäuren empfohlen wurde.

Benzylsulfhydrylbrenzweinsäure

$$
\begin{array}{rl}
 & COOH \\
 & | \\
CH_3 - & CH \\
 & | \\
 & CH.S.C_7H_7 \\
 & | \\
 & COOH
\end{array}
$$

Der Ätherrückstand wurde in 10procentiger Natronlauge gelöst und anhaltend, zuletzt unter schwachem Erwärmen, mit

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, *20*, 562—563.

Benzylchlorid geschüttelt. Das überschüssige Benzylchlorid wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die restirende Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert. Es fielen dadurch ölige Tropfen aus, die beim Stehen über Nacht zu feinen, durchkreuzten Nadeln erstarrten. Durch Aufstreichen der noch etwas verunreinigten Krystalle auf eine Thonplatte, Lösen des Krystallbreies in Sodalösung und Ausfällen durch Salzsäure wurde die Verbindung gereinigt. Die erst entstandene Trübung verwandelte sich bald in weisse, feine Krystallnadeln, welche bei 145° C. (uncorrigirt) schmolzen. Die unten angeführte Analyse beweist, dass man wirklich die Benzylverbindung einer Sulfhydrylbrenzweinsäure unter den Händen hatte.

Analyse:

I. 0·238 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben, mit Kaliumbleichromat im Bajonnettrohr verbrannt, 0·4913 *g* Kohlensäure und 0·121 *g* Wasser, entsprechend 0·13409 *g* Kohlenstoff und 0·01344 *g* Wasserstoff.

II. 0·274 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter etc. 0·2475 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0339 *g* Schwefel.

Oder umgerechnet in Percente:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}SO_4$		Gefunden	
			I	II
C_{12}	144	56·69	56·30	—
H_{14}	14	5·51	5·65	—
S	32	12·60	—	12·37
O_4	64	25·20	—	—
Mol. =	254	100·00		

Barytsalz der Sulfhydrylbrenzweinsäure $C_5H_6BaSO_4+H_2O$.

Ein anderer Theil der Sulfhydrylbrenzweinsäure wurde durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Barytsalz verwandelt, welches beim Einengen der Lösung in Gestalt von perlmutterglänzenden Blättchen und Krusten hinterblieb. Die wässerige Lösung des Salzes gab, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz

von einem Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine rasch vorübergehende Blaufärbung, die auf Zusatz von Ammoniak (oder Alkali) einer violettrothen Färbung Platz machte, welche lebhaft an die Biuretreaction erinnerte. Mit Kupfervitriol trat in der Lösung der freien Säure eine intensive Violettfärbung auf, die ziemlich beständig war. Diese Kupferreaction wurde vor Kurzem von F. Suter[1] als für die Thiomilchsäure charakteristisch beschrieben. Nach meinen Erfahrungen scheint sie ebenso allgemein für alle Thio-, respective Sulfhydrylfettsäuren giltig zu sein, wie die so oft erwähnte, von mir zuerst an der Thioglycolsäure beobachtete Eisenreaction, von der später Claesson[2] zeigte, dass sie vielen die Sulfhydrylgruppe besitzenden Körpern eigenthümlich sei. Auch die Thioglycolsäure gibt die Violettfärbung mit Kupfersulfat.

Analyse:

I. 0·203 *g* gaben beim Erhitzen auf 130° 0·0117 *g* Wasser ab und hinterliessen 0·1494 *g* Baryumsulfat beim Abrauchen mit Schwefelsäure, entsprechend 0·08784 *g* Baryum.

	Berechnet für $C_5H_6SO_4Ba+H_2O$	Gefunden
Ba	43·22	43·27%
H_2O	5·68	5·76

Synthese der Thiohydantoïn-α-Propionsäure aus Sulfhydrylbrenzweinsäure und Cyanamid.

Wie die Thiohydantoïnkörper durch Basen in Sulfhydrylsäuren und Cyanamid gespalten werden, so lassen sie sich auch umgekehrt aus diesen ihren Spaltungsproducten leicht wieder gewinnen. Es wurde diese Reaction nun auch auf die Thiohydantoïnpropionsäure ausgedehnt.

Zu diesem Behufe brachte man freie Sulfhydrylbrenzweinsäure mit der Flüssigkeit zusammen, welche durch Entschwefeln von Thioharnstoff mittelst Quecksilberoxyd erhalten worden war; zweckmässig verwendet man einen Überschuss von Cyanamid, d. h. man nimmt etwa doppelt so viel Thio-

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, *20*, 564—582.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *14*, 411.

harnstoff, als von der Theorie gefordert wird. Die gemischten Flüssigkeiten werden langsam auf nicht kochendem Wasserbade eingeengt, worauf beim Stehen in der Kälte warzige Krystalle ausfallen, die nach dem Umkrystallisiren den verlangten Schmelzpunkt von 224° zeigen und auch sonst in ihren Eigenschaften mit der auf anderem Wege gewonnenen Thiohydantoïnpropionsäure übereinstimmen.

Bei einer Elementaranalyse ergab sich folgendes Resultat:

0·3611 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat im Bajonnettrohr 0·508 *g* Kohlensäure und 0·143 *g* Wasser, entsprechend 0·138 *g* Kohlenstoff und 0·0159 *g* Wasserstoff.

	Berechnet für $C_6H_8N_2SO_3$	Gefunden
C..........	38·30	38·22%
H..........	4·26	4·40

Es entsteht also in der That Thiohydantoïnpropionsäure durch Condensation von Sulfhydrylbrenzweinsäure und Cyanamid nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_3.CH \\ | \\ CH.SH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{c} C{=}N \\ | \\ H_2N \end{array} = \begin{array}{l} \quad COOH \\ \quad | \\ CH_3.CH \\ \quad | \\ \quad CH.S.C{=}NH \\ \quad | \qquad\; | \\ \quad CO-HN \end{array} + H_2O.$$

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass sich die Thiohydantoïnpropionsäure auch aus (Citra-)Brombrenzweinsäure und Thioharnstoff darstellen lassen wird; ich selbst habe in dieser Richtung keine Versuche angestellt.

Oxydation der Thiohydantoïn-α-Propionsäure.

Nachdem, wie ich zuerst am Thiohydantoïn gezeigt habe,[1] Substanzen dieser Körperclasse bei der Oxydation mittelst Chlor (oder Brom) in Harnstoff und die betreffende Sulfonsäure zerfallen, wurde diese Reaction auch auf den vorliegenden

[1] Monatshefte für Chemie, 1, 978 und 4, 432.

Körper angewendet, wobei neben Harnstoff Sulfonbrenzweinsäure erwartet werden konnte.

Mehrere Gramme der Verbindung wurden mit Salzsäure von 1·06 übergossen, das anfangs sich abscheidende Chlorhydrat in Lösung gebracht und in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit die berechnete Menge fein gepulverten, chlorsauren Baryts in kleinen Portionen eingetragen. Die sich unter merklicher Erhitzung vollziehende Oxydation scheint nicht so glatt zu erfolgen wie in anderen Fällen, indem sich nicht unbeträchtliche Mengen von Baryumsulfat ausscheiden, die beweisen, dass die Oxydation bereits zu weit gegangen, bevor noch die ganze berechnete Menge des Oxydationsmittels eingetragen ist. Da zunächst eine aus Harnstoff und Sulfonbrenzweinsäure gepaarte Verbindung zu erwarten war, wurde zur Spaltung derselben die Reactionsflüssigkeit mit Barythydrat übersättigt und einige Zeit gekocht. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlendioxyd ausgefällt, das Filtrat zur Trockene verdampft und die restirende Krystallmasse mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der Alkohol hinterliess nach dem Abdunsten einen krystallinischen Rückstand, der nach dem vollkommenen Austrocknen über Schwefelsäure nochmals mit absolutem Alkohol und etwas Äther aufgenommen wurde. Der nun nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende, in Nadeln krystallisirende Rückstand konnte durch die bekannten Reactionen (Salpetersäure, Biuretprobe nach dem Erhitzen) leicht als Harnstoff erkannt werden. Die alkoholische Lösung gab bei der Behandlung mit einer Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Alkohol das von Lüdy[1] beschriebene Condensationsproduct, das *o*-Nitrobenzaldehyddiureïd, mit welchem nach dem Erwärmen mit Phenylhydrazin und verdünnter Schwefelsäure leicht die für das Osazon des *o*-Nitrobenzaldehyds charakteristische Rothfärbung erhalten werden konnte.

Der mit Alkohol erschöpfte Krystallbrei, der reichlich Chlorbaryum enthielt, wurde zur Abscheidung des Barytes mit der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Filtrat zur Verjagung der Salzsäure eingedampft und nach

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 295—316.



längerem Stehen über Natronkalk aus der zurückbleibenden freien Sulfonsäure abermals das Barytsalz hergestellt. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich undeutlich krystallinische Krusten ab, die in Wasser leicht löslich waren, weshalb die ganze Flüssigkeit mit Alkohol fractionirt gefällt wurde.[1] Die Hauptmasse des Barytsalzes wurde als amorpher, weisser Niederschlag erhalten, der nach dem Absaugen mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

Analyse:

0·2435 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 190° 0·028 *g* Wasser und gaben beim Abrauchen 0·180 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·1058 *g* Baryum.

Die Formel eines sulfonbrenzweinsauren Baryums mit 6 Molekülen Wasser $(C_5H_5SO_7)_2Ba_3 + 6H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11·53	11·50%
Ba	43·86	43·45

Zum Vergleiche wurde auch Sulfonbrenzweinsäure aus Citraconsäure durch Kochen mit Ammoniumbisulfit dargestellt. Die Flüssigkeit wurde nach zweistündigem Kochen eingeengt und mit Schwefelsäure zur Verjagung des Schwefeldioxyd versetzt; der Rückstand wurde mit Barythydrat bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, der Barytüberschuss durch Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat eingeengt. Es resultirte wieder das in undeutlich krystallinischen Krusten sich abscheidende sulfonbrenzweinsaure Baryum ganz von dem Aussehen des oben beschriebenen Salzes. Zur Reinigung wurde das Salz nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol und etwas Äther gefällt. Das so erhaltene Salz schien aber diesmal einen anderen Krystallwassergehalt zu besitzen, da der Wasserverlust nur 4 Molekülen entsprach (berechnet 8·69, gefunden 8·72% H_2O). Das wasserfreie, bei 190° getrocknete Salz lieferte aber die von der Theorie geforderten Zahlen.

[1] Die erste Fraction erwies sich noch als chlorhältig und wurde nicht weiter beachtet.

Analyse:

I. 0·321 *g* wasserfreien Salzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2693 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·1583 *g* Baryum.

II. 0·352 *g* Salz gaben, nach Carius oxydirt, darauf mit Ätznatron neutralisirt und im Platintiegel mit Kaliumchlorat geschmolzen etc. 0·196 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·02692 *g* Schwefel.

	Berechnet für $(C_5H_5SO_7)_2Ba$	Gefunden I	Gefunden II
Ba	49·58%	49·31	—
S	7·72	—	7·65

Es wurden also in der That durch die Oxydation aus der Thiohydantoïnpropionsäure die erwarteten Producte: Harnstoff und Sulfobrenzweinsäure erhalten:

$$\begin{array}{l} \quad COOH \\ \quad | \\ CH_3-CH \\ \quad | \\ \quad CH.S.C{=}NH \\ \quad | \qquad | \\ \quad CO-HN \end{array} + 2H_2O + 3O = \begin{array}{l} \quad COOH \\ \quad | \\ CH_3-CH \\ \quad | \\ \quad CH.SO_3H \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} + CON_2H_4.$$

Dithiobrenzweinsäure[1]

$$C_{10}H_{14}S_2O_8 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccccc} CH_3\ COOH & & & & CH_3\ COOH \\ \diagdown\ \diagup & & & & \diagdown\ \diagup \\ CH & & & & CH \\ | & & & & | \\ CH & -S- & & -S- & CH \\ | & & & & | \\ COOH & & & & COOH \end{array}$$

Im Anschlusse mögen einige Beobachtungen mitgetheilt werden, welche über die in der Überschrift genannte Verbindung gesammelt wurden.

[1] Diese Namengebung ist allerdings nicht ganz correct, sie schien mir aber doch passender als etwa »Disulfhydrylbrenzweinsäure« zu sein.

Der Körper entsteht leicht in ähnlicher Weise wie die Dithioglycolsäure aus der Thioglycolsäure, also bei der schon erwähnten Eisenreaction, wobei das Eisen als Sauerstoffüberträger wirkt und nach dem allmäligen Abblassen der Violettfärbung nur mehr die Dithiosäure in Lösung vorhanden ist. Ebenso wirkt Jodzusatz zur freien Sulfhydrylbrenzweinsäure. Die freie Säure wird leicht durch Ausäthern der angesäuerten Lösungen gewonnen und hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in Gestalt eines Syrups, der etwas Neigung zum Krystallisiren zeigt. Es wurde durch Kochen mit Baryumcarbonat das Barytsalz dargestellt, das beim Einengen in Gestalt krystallinischer Krusten und als körniger Niederschlag erhalten wurde; durch Alkohol wird es vollständig aus seiner Lösung gefällt.

Im Exsiccator getrocknet, enthält es noch ein Molekül Krystallwasser, das bei 130° entweicht.

Analyse:

I. 0·382 *g* bei 130° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·2801 *g* Kohlensäure und 0·0687 *g* Wasser, entsprechend 0·0764 *g* Kohlenstoff und 0·00763 *g* Wasserstoff.

II. 0·2395 *g* wasserfreien Salzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1875 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·11024 *g* Baryum.

III. 0·2385 *g* exsiccatortrockener Substanz verloren bei 130° 0·0078 *g* Wasser.

IV. 0·425 *g* Substanz verloren 0·013 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}S_2O_8Ba_2 + H_2O$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C.......	20·14%	20·00	—	—	—
H	1·67	2·00	—	—	—
Ba......	45·97	—	46·03	—	—
H_2O	2·93	—	—	3·15	3·06

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird wieder Sulfhydrylbrenzweinsäure zurückgebildet.

Dimethylthiohydantoïn-α-Propionsäure

$$C_8H_{12}N_2SO_3 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_3.CH \\ | \\ CH-S-C=NCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO\,.\,CH_3N \end{array}$$

Es war wünschenswerth, das Verhalten der Citraconsäure auch zu anderen Thioharnstoffen, zunächst dem Dimethylthioharnstoff[1] (symmetrisch), der mir gerade zur Verfügung stand, zu studiren.

Der Thioharnstoff wurde mit etwas mehr als der einem Molekül entsprechenden Menge Citraconsäure im Kölbchen auf 110—130° durch etwa 2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten resultirte eine honiggelbe Masse, die in Wasser sehr leicht löslich war, ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzte, aber nach dem Kochen mit Lauge die Eisenreaction auf Sulfhydrylbrenzweinsäure gab. Da das Reactionsproduct nicht zum Krystallisiren zu bringen war, wurde durch Neutralisation der verdünnten Lösung mit Barythydrat das Baryumsalz hergestellt und dasselbe aus der concentrirten Lösung durch Alkohol und etwas Äther als ein amorpher, gelblichweisser Niederschlag gefällt. Durch abermaliges Lösen in Wasser und erneute Fällung wurde derselbe gereinigt und bildete darnach beim Trocknen über Schwefelsäure eine krümmliche, leicht zerreibliche Masse. Die Analysen ergaben Zahlen, welche so nahe zur Formel eines dimethylthiohydantoïn-α-propionsauren Baryums stimmen, als bei einem derartigen, wohl kaum ganz reinen Präparate zu erwarten war.

Analysen:

I. 0·360 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben beim Abrauchen 0·151 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·08878 *g* Baryum.

---

[1] Ich habe seinerzeit (Monatshefte für Chemie, *2*, 277) den symmetrischen Dimethylthioharnstoff nur als Syrup erhalten, während er in Wirklichkeit leicht krystallisirt; vermuthlich war die Verwendung von nicht ganz reinem Methylsenföl die Ursache dieses abweichenden Verhaltens.

II. 0·274 *g* gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat im Bajonnettrohr 0·3416 *g* Kohlensäure und 0·098 *g* Wasser, entsprechend 0·09316 *g* Kohlenstoff und 0·01099 *g* Wasserstoff.

III. 0·321 *g* Substanz gaben beim Oxydiren nach Carius, Neutralisiren der Flüssigkeit mit Ätznatron und darauffolgendem Schmelzen mit Soda im Platintiegel etc. 0·2527 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0347 *g* Schwefel.

	Berechnet für $(C_8H_{11}SN_2O_3)_2Ba$	Gefunden		
		I	II	III
C.......	33·86%	—	34·00	—
H	3·88	—	4·01	—
S.......	11·29	—	—	10·81
Ba.......	24·16	24·66	—	—

Es haben sich also auch Dimethylthioharnstoff und Citraconsäure gemäss der Gleichung:

$$C_3H_8N_2S + C_5H_6O_4 = C_8H_{12}N_2SO_3 + H_2O$$

zur Dimethylthiohydantoïn-α-Propionsäure verbunden.

Allylthiohydantoïn-α-Propionsäure

$C_9H_{12}N_2SO_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Allylthioharnstoff in kleinem Überschusse mit Citraconsäure bei 120—130° zusammengeschmolzen. Auch hier zeigte die in einiger Zeit mit der Schmelze nach dem Kochen mit Lauge vorgenommene Eisenreaction den vermutheten Verlauf des Processes an. Die Schmelze gab, in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten nur eine ölige Abscheidung, die von der Mutterlauge getrennt wurde. Da auch hier durch kein Lösungsmittel Krystallisation zu erzielen war, wurde aus der freien Säure durch Baryumhydrat das Barytsalz dargestellt, die Lösung eingeengt, und da auch das Barytsalz nicht krystallisirte, der zurückbleibende, Häute bildende Syrup mit Alkohol und Äther gefällt, die Fällung nach dem Absaugen wieder in Wasser gelöst und in gleicher Weise zur Ausscheidung gebracht. Man erhielt eine rein weisse,

pulverige Masse, die zum Zwecke der Analyse bei 100—110° getrocknet wurde. Die Analyse beweist, dass in der That allylthiohydantoïn-α-propionsaures Baryum vorlag.

Analysen:

I. 0·325 *g* gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·131 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·07703 *g* Baryum.

II. 0·240 *g* gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat im Bajonnettrohre 0·319 *g* Kohlensäure und 0·084 *g* Wasser, entsprechend 0·087 *g* Kohlenstoff und 0·0093 *g* Wasser.

III. 0·321 *g* gaben, nach der Methode von Carius behandelt, darauffolgendem Schmelzen mit Ätznatron und Soda im Platintiegel etc. 0·2432 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0334 *g* Schwefel.

IV. 0·2671 *g* Substanz lieferten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1054 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·06197 *g* Baryum.

	Die Formel $(C_9H_{11}N_2SO_3)_2Ba$ verlangt	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	36·55%	—	36·25	—	—
H	3·72	—	3·88	—	—
Ba	23·18	23·70	—	—	23·21
S	10·83	—	—	10·40	—

Es hat also auch hier Addition zwischen dem Thioharnstoffe und der ungesättigten Säure stattgefunden; der Vorgang kann sich in zweifacher Art abspielen,[1] indem beziehungsweise ein Körper der Formel I oder II entstehen kann:

```
        I                              II
     COOH                           COOH
      |                              |
CH3 . CH                       CH3 . CH
      |                              |
     CH . S . C=NH                  CH.S.C=NC3H5
      |       |                      |     |
     CO.C3H5N                       CO . HN
```

[1] Dabei wird vorausgesetzt, dass sich das Schwefelatom an das nicht mit Methyl verbundene Kohlenstoffatom anlagert.

Während man bisher geneigt war, bei derartigen Körpern der Formel I den Vorzug zu geben, tritt Langlet[1] für die Formel II ein. Diese Frage hängt eben damit zusammen, ob man dem von P. J. Meyer dargestellten Phenylthiohydantoïn,[2] welches er aus Chloressigsäureanilid und Thioharnstoff erhalten hat und welches sich, wie ich nachgewiesen habe,[3] auch aus Thioglycolsäure und Phenylcyanamid bildet, die untenstehende Formel I oder II gibt:

$$\begin{array}{lcl} \text{I} & \quad & \text{II} \\ CH_2-S-C=NH & \quad & CH_2-S-C=NC_6H_5 \\ \;|\qquad\quad\;\; | & & \;|\qquad\quad\;\; | \\ CO-C_6H_5.N & & CO-H-N \end{array}$$

Obwohl die erwähnte Bildung aus Chloressigsäureanilid zunächst für die Formel I spricht, lässt sich nicht leugnen, dass auch die von Langlet angenommene Umlagerung möglich ist. Die Sache erscheint mir eben noch nicht spruchreif zu sein und werden vielleicht erst weitere Untersuchungen darüber Klarheit zu bringen haben.

Phenylthiohydantoïn-α-Propionsäure[4]

$$C_{12}H_{12}N_2SO_3 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \qquad\;\; COOH \\ \qquad\;\; | \\ CH_3.CH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH-S-C=NH \\ \qquad\;\; |\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\;\; CO.C_6H_5.N \end{array}$$

Günstiger als in den früheren beiden Fällen gestaltete sich der Process zwischen Phenylthioharnstoff und Citraconsäure, indem das Condensationsproduct gut krystallisirte.

Beim Erhitzen beider Verbindungen im äquimolecularen Verhältnisse auf 125—130° tritt bald Verflüssigung ein, die Schmelze schäumt, entwickelt Wasserdämpfe und erstarrt all-

[1] L. c. S. 50 ff.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *10*, 1965.

[3] Monatshefte für Chemie, *2*, 1082.

[4] Auch diese Formel ist natürlich mit gewisser Reserve gegeben.

mälig zu einer blasigen gelben Masse. Dieselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser zunächst eine starke Trübung erzeugt, die sich beim längeren Stehen in einen Krystallbrei verwandelte. Durch Wiederholung dieser Procedur wird der Körper gereinigt und bildet dann weisse oder schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 214° C. (uncorrigirt). Der neue Körper ist unlöslich in Benzol, auch kochendem, etwas löslich in heissem Aceton und Äther, leicht löslich in kochendem Eisessig. Durch Verdunsten der Lösungsmittel wurden meist nur harzige Massen erhalten, die übrigens auch beim Fällen der alkoholischen Lösung durch Wasser leicht auftreten können.

Nach dem Kochen mit Natronlauge gibt der Körper die Eisenreaction auf Sulfhydrylbrenzweinsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

Analysen:

I. 0·2502 *g* Substanz gaben mit Kaliumbleichromat verbrannt, 0·502 *g* Kohlensäure und 0·1015 *g* Wasser, entsprechend 0·1369 *g* Kohlenstoff und 0·01128 *g* Wasserstoff.

II. 0·288 *g* Substanz lieferten 28 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 742 *mm* Druck, entsprechend 0·03119 *g* Stickstoff.

III. 0·265 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2315 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03183 *g* Schwefel.

Diese Zahlen führen zur Formel der Phenylthiohydantoïn-α-Propionsäure, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_3$		Gefunden		
			I	II	III
C_{12}	144	54·55	54·72	—	—
H_{12}	12	4·55	4·51	—	—
N_2	28	10·60	—	10·83	—
S	32	12·12	—	—	12·01
O_3	48	18·18	—	—	—
Mol. =	264	100·00			

Diphenylthiohydantoïn-α-Propionsäure

$$C_{18}H_{16}N_2SO_3 \text{ oder } \begin{array}{l} \qquad\quad COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH_3.CH \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH-S-C=NC_6H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO.C_6H_5N \end{array}$$

Dieser Körper wurde in ähnlicher Weise wie der vorige durch Zusammenschmelzen von Diphenylthioharnstoff mit Citraconsäure bei 120—130° erhalten. Das Gemenge verflüssigt sich bald, entwickelt Wasserdämpfe und bildet danach eine zähflüssige Masse; dieselbe wurde in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen.

Dabei schieden sich Krystallnadeln ab, welche zwar den gesuchten Körper enthielten, wie sich aus dem positiven Ausfall der Eisenreaction nach dem Kochen mit Lauge ergab, aber selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Äther kein einheitliches Product ergaben und auch keine zur erwarteten Formel stimmenden Zahlen lieferten. Das Hauptproduct der Einwirkung war jedenfalls in den Mutterlaugen enthalten; dieselben wurden in Wasser eingegossen, der mächtige, sich bald harzig zusammenballende Niederschlag durch Äther in Lösung gebracht, der Rückstand der ätherischen Lösung in heissem Barytwasser aufgelöst, von etwas harziger Materie abfiltrirt und aus dem Filtrate durch Zusatz von Säure der neue Körper in feinen mikroskopischen Nadeln gefällt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 124°. Die Mutterlauge gab starke Eisenreaction auf Sulfhydrylbrenzweinsäure, deren Bildung sich leicht durch weitergehende Einwirkung der Barytlauge erklärt.

Die im Vacuumexsiccator getrocknete Verbindung lieferte folgende Werthe.

Analysen:

I. 0·230 *g* Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit vorgelegtem Bleichromat 0·535 *g* Kohlensäure und 0·101 *g* Wasser, entsprechend 0·146 *g* Kohlenstoff und 0·0112 *g* Wasserstoff.

II. 0·3251 *g* Substanz gaben 23·5 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 750 *mm* Druck, entsprechend 0·02719 *g* Stickstoff.

III. 0·347 *g* Substanz lieferten, mit Soda und Kaliumchlorat verbrannt, 0·233 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·032 *g* Schwefel.

Die Formel einer Diphenylthiohydantoïn-α-Propionsäure verlangt:

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2SO_3$		Gefunden		
			I	II	III
C_{18}	216	63·53	63·48	—	—
H_{16}	16	4·71	4·88	—	—
N_2	28	8·23	—	8·34	—
S	32	9·41	—	—	9·22
O_3	48	14·12	—	—	—
Mol. =	340	100·00			

Nachdem durch die vorstehenden und die in der früheren Mittheilung dargelegten Beobachtungen für zwei ungesättigte Dicarbonsäuren, die Maleïn- (respective Fumar-) Säure und die Citraconsäure, erwiesen wurde, dass sie sich sowohl mit einfachem Thioharnstoff, sowie mit dessen Mono- und symmetrischen Disubstitutionsproducten verbinden, durfte wohl auf eine allgemeinere Giltigkeit dieser Reaction geschlossen werden. Es wurden deshalb auch ungesättigte Monocarbonsäuren auf ihre Additionsfähigkeit hin geprüft.

Leider waren die diesbezüglichen Versuche bisher ohne Erfolg. α-Crotonsäure, aus Acetessigester durch Reduction mittelst Natriumamalgam bereitet, verband sich weder beim Erhitzen für sich, noch mit etwas Wasser im Rohr, mit Thioharnstoff; es hätte sich hier das von mir bereits vor Jahren dargestellte Iminocarbaminthiobuttersäureanhydrid[1]

```
CH3
|
CH2
|
CH—S—C=NH
|
CO—H—N
```

erwarten lassen.

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 509.

Ebenso erfolglos blieben die Versuche, Zimmtsäure durch Zusammenschmelzen mit Thioharnstoff oder Phenylthioharnstoff zur Vereinigung mit diesen Körpern zu bringen. Im letzteren Falle konnte durch mühsame Reinigung aus der Schmelze ein krystallisirter Körper in geringer Menge isolirt werden. Derselbe erwies sich zwar als stickstoffhältig, aber als schwefelfrei und schmolz bei 234°; bei der Analyse ergab er Zahlen, welche für Diphenylharnstoff stimmten, womit auch der Schmelzpunkt im Einklange ist.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden	
C........	73·58%	74·01	73·46
H	5·66	5·77	5·40

Ebenso negativ war das Resultat mit Ölsäure und Thioharnstoff; auch Allylalkohol reagirte mit Thioharnstoff nicht; letztere Körper hätten den von Gabriel dargestellten ψ-Propylenthioharnstoff geben müssen:

$$
\begin{array}{l}
CH_3-CH-S-C{=}NH \\
\qquad\;\; | \qquad\quad / \\
\qquad CH_2-NH
\end{array}
$$

Die Reaction zwischen den ungesättigten Dicarbonsäuren und den Thioharnstoffen erinnert sehr an die Addition von Hydrosulfiten an die ungesättigten Säuren, welche sich bekanntlich auch bei den Monocarbonsäuren leicht vollzieht; umsomehr hätte sich eine allgemeinere Giltigkeit dieser Reaction erwarten lassen. Sie muss aber nach den bisherigen Erfahrungen als für die ungesättigten Dicarbonsäuren beschränkt angesehen werden.

Schon von verschiedenen Autoren wurde versucht, von den Thiohydantoïnen zu Amidothiofettsäuren zu gelangen, die wegen ihrer nahen Beziehungen zum Cystin erhöhtes Interesse beanspruchen.

Im Folgenden sollen des Weiteren einige dahin zielende Versuche beschrieben werden, die zwar das vorgesteckte Ziel

nicht erreichen liessen, aber doch einige Beobachtungen ergaben, die der Mittheilung werth sind und vielleicht Andere von ähnlichen Versuchen abhalten mögen.

Dehydrothiohydantoïnessigsäure.

Mancherlei Erwägungen führten dazu, eine Cystinsynthese nicht von einem Derivate der C_3-Reihe, sondern von einem solchen der C_4-Reihe aus zu versuchen, indem sich unter günstigen Bedingungen eine Kohlendioxydabspaltung erwarten liess. So haben vor Kurzem Conrad und Schmidt[1] beobachtet, dass die aus Brommalonsäure und Thioharnstoff darstellbare Thiohydantoïnameisensäure

```
HOOC—CH—S—C=NH
      |    |
      CO——HN
```

unter Abspaltung von Kohlendioxyd in gewöhnliches Thiohydantoïn übergeht.

Ich suchte zunächst von der Brommaleïnsäure aus zu einem Thiohydantoïn mit ungesättigtem Säurereste zu kommen, um dann vielleicht durch Anlagerung von Ammoniak eine Aminothioäpfelsäure darzustellen. Letzterer Körper hätte ein um so erhöhteres Interesse dargeboten, als jüngst E. Baumann[2] auf diese Substanz als vermuthliches Spaltungsproduct der Eiweisskörper und als Muttersubstanz des Cystins und des von Abel[3] im Hundeharn aufgefundenen Äthylsulfids hingewiesen hat. Auch von O. Loew[4] wurde im Rohasparagin eine schwefelhaltige Substanz beobachtet, die vielleicht die gesuchte Thioasparaginsäure, wie Baumann den supponirten Körper nennt, war.

Aus Dibrombernsteinsäure gewonnene Brommaleïnsäure wurde mit der äquimolecularen Menge von Thioharnstoff in wässeriger Lösung am Wasserbade erwärmt. Später zeigte

[1] Annal. Chem. Pharm, *285*, 203—211.

[2] Zeitschr. f. physiol. Chemie, *20*, 583—585.

[3] Zeitschr. f. physiol. Chemie, *20*, 253—278.

[4] Arch. f. experim. Pathologie und Pharmakologie, *28*, 206—209. (Citirt von M. v. Nencki.)

sich, dass das Erwärmen gar nicht nöthig ist, da beide Körper bereits beim Stehen in der Kälte in der gewünschten Weise auf einander einwirken, ja dass das dabei erzielte Product von vorne herein viel reiner und beinahe rein weiss ist, während man beim Arbeiten in der Wärme ein mehr hellgelbes Product erhält. Bei geeigneter Concentration beginnt die Abscheidung des neuen Körpers schon in einer halben Stunde. Nach 2—3-tägigem Stehen wird der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Die Substanz stellt sodann ein weisses oder schwach gelblichweisses, krystallinisches Pulver dar. Aus der Mutterlauge erhält man beim Verdunsten noch eine weitere Abscheidung, wenn auch von minderer Reinheit; zuletzt entwich beim Einengen reichlich Bromwasserstoff, und es hinterblieb nur ein geringer syrupöser Rückstand.

Die untenstehenden Analysen beweisen, dass dem neuen Körper die Formel eines nach der Gleichung:

$$C_4H_3BrO_4 + CH_4N_2S = H_2O + HBr + C_5H_4N_2SO_3$$

entstandenen Thiohydantoïns zukommt.

Die Substanz, welche sich aus viel kochendem Wasser und auch aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lässt, schwärzt sich nicht mit Silberlösung und Ammoniak, reagirt sauer, löst sich leicht in Lauge und Ammoniak, diese dabei allmälig gelb färbend, und lässt sich aus diesen Lösungen durch vorsichtigen Säurezusatz, wie es scheint, zum grössten Theile unverändert wieder ausfällen, wenn das Alkali nicht zu lange eingewirkt hat. Nach dem Kochen mit Lauge und darauf folgendem Übersättigen mit Säure gibt die Lösung die Eisenreaction auf Thiosäuren nicht, wodurch sich der Körper von allen bisher bekannt gewordenen Thiohydantoïnen unterscheidet. Es scheint aber dies abweichende Verhalten in der leichten Zersetzlichkeit der dabei abgespaltenen Sulfhydrylmaleïnsäure seinen Grund zu haben, da diese das Erwärmen mit Lauge nicht verträgt. Übrigens ist es nicht ausgeschlossen, dass der Körper eine andere als die ihm unten beigelegte Constitution besitzt, jedenfalls ist aber eine Bindung des Schwefels mit dem Maleïnsäurereste vorhanden, wie die Abspaltung einer Thiosäure bei der Einwirkung von Natriumamalgam beweist.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Analysen:

I. 0·208 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat im Bajonettrohre 0·2638 *g* Kohlensäure und 0·0477 *g* Wasser, entsprechend 0·07194 *g* Kohlenstoff und 0·0053 *g* Wasserstoff.

II. 0·2035 *g* Substanz lieferten nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·2747 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03773 *g* Schwefel.

III. 0·224 *g* Substanz lieferten, wie oben verbrannt, 0·286 *g* Kohlensäure und 0·0524 *g* Wasser, entsprechend 0·078 *g* Kohlenstoff und 0·00582 *g* Wasserstoff.

IV. 0·242 *g* Substanz gaben 35·8 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18° C. und 730 *mm* Druck, entsprechend 0·03969 *g* Stickstoff.

Oder in Percente umgerechnet:

	Formel $C_5H_4N_2SO_3$ verlangt		Gefunden			
			I	II	III	IV
C_5	60	34·88	34·59	—	34·82	—
H_4	4	2·33	2·55	—	2·60	—
N_2	28	16·28	—	—	—	16·40
S	32	18·60	—	18·54	—	—
O_3	48	27·91	—	—	—	—
Mol. =	172	100·00				

Der Körper ist mithin wahrscheinlich nach folgendem Schema entstanden:

```
COOH                         COOH
|                            |
CH                           CH
||                       =   ||                  + H2O + HBr
CBr   + HS—C=NH              C—S—C=NH
|          |                 |     |
COOH       H2N               CO——HN
```

Da die Substanz um zwei Wasserstoffatome weniger enthält als die von Tambach und mir beschriebene Thiohydantoïnessig-

säure, so soll sie im Folgenden als Dehydrothiohydantoïnessigsäure bezeichnet werden.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen bräunt sich die Säure über 200° und färbt sich bei 230—240° ganz dunkel, ohne dass ein eigentliches Schmelzen beobachtet würde.

Reduction der Dehydrothiohydantoïnessigsäure.

War die oben angeführte Constitution des Körpers richtig, so konnte durch Wasserstoffanlagerung daraus Thiohydantoïnessigsäure erhalten werden.

Mehrere Gramme der Verbindung wurden in etwas Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung $1\frac{1}{2}$procentiges Natriumamalgam in kleinen Antheilen zugesetzt. Anfangs trat nur schwache Wasserstoffentwicklung auf; als sich diese verstärkte und etwa die doppelte der durch Rechnung sich ergebenden Menge von Natriumamalgam zugesetzt worden war, wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, wobei etwas Schwefelwasserstoff entwich, und die Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Reiben mit einem Glasstabe begann alsbald die Abscheidung eines krystallinischen Pulvers, das abfiltrirt, nach dem Kochen mit Lauge die oft erwähnte Eisenreaction brillant zeigte und nach dem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 218—220° aufwies. Zu einer Analyse reichte die Menge leider nicht aus, dennoch scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass der erhaltene Körper Thiohydantoïnessigsäure war. Die Mutterlaugen gaben sehr starke »Thioglycolsäurereaction« und wurden deshalb zur Gewinnung der Thiosäure nach dem starken Ansäuern mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterliessen ein Öl von schwachem Thioglycolsäuregeruche; dasselbe wurde nach der oben erwähnten Methode von Suter durch Lösen in Lauge und Schütteln mit Benzylchlorid in die Benzylverbindung verwandelt. Dieselbe schied sich nach dem Auflösen in Alkohol und abermaliger Ausfällung mit Wasser in farblosen Krystallkörnern und Nadeln aus, welche mit der aus Thioäpfelsäure bereiteten Benzylverbindung an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, genau bei 180—181° schmolz und ihren Schmelzpunkt nach abermaligem Auflösen in Alkohol und Ausfällung

mit Wasser nicht änderte. Eine Verbrennung in der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·237 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·4763 *g* Kohlensäure und 0·1109 *g* Wasser, entsprechend 0·1299 *g* Kohlenstoff und 0·01237 *g* Wasserstoff.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}SO_4$	Gefunden
C.........	55·00%	54·81
H	5·00	5·22

Die eventuell ebenfalls in Betracht kommende Benzylsulfhydrylmaleïnsäure würde, abgesehen von dem verschiedenen Schmelzpunkte (175° siehe unten), 55·46% Kohlenstoff und nur 4·20% Wasserstoff verlangen.

Sonach erscheint es wohl zweifellos, dass die Dehydrothiohydantoïnessigsäure bei der Reduction durch Natriumamalgam und die gleichzeitige, spaltende Einwirkung des Alkali Thioäpfelsäure liefert, wodurch die oben gebrauchte Constitutionsformel eine wesentliche Stütze erhält.

Es wurde nun versucht, aus der beschriebenen Dehydrothiohydantoïnsäure durch Einwirkung von Ammoniak zur erwähnten Aminothioäpfelsäure zu gelangen, indem einerseits eine Anlagerung von Ammoniak vorausgesetzt werden konnte, da ja Maleïnsäure selbst unter diesen Umständen in Asparaginsäure übergeht, anderseits gleichzeitig durch die Wirkung der Base eine Spaltung des Thiohydantoïnmoleküls eventuell eintreten konnte:

```
COOH                              COOH
|                                 |
CH                                CH2
||                                |  /NH2
C.S—C=NH  + NH3 + H2O =           C<          + CN.NH2
|   |                             |  \SH
CO—HN                             COOH
```

Es gelang aber weder durch Erhitzen des Körpers mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak, noch auch durch einfaches Stehenlassen mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak eine Anlagerung von Ammoniak zu bewirken. Stets spaltete sich ein Theil des Schwefels als Schwefelammon ab; das Einwirkungsproduct wurde durch Einengen von überschüssigem Ammoniak befreit und der theilweise krystallinische Rückstand in 10procentiger Natronlauge aufgenommen und mit Benzoylchlorid geschüttelt, da sich erwarten liess, dass ein eventuell gebildeter Aminokörper sich als Benzoylverbindung am besten isoliren lassen würde. Es wurde auch nach kurzem Schütteln ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln sich bestehend erwies. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn konnte der Körper gereinigt werden; anfangs erwies er sich als schwefelhältig, nach mehrmaliger Ausfällung war er aber schwefelfrei, weshalb die weitere Untersuchung der Verbindung aufgegeben wurde.[1] Es soll übrigens noch versucht werden, ob nicht die unten beschriebene Sulfhydrylmaleïnsäure direct Ammoniak zu addiren im Stande ist.

Ebenso erfolglos blieb ein Versuch, durch Erhitzen der Dehydrothiohydantoïnessigsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure eine Anlagerung derselben zu erzielen; es wurde neben Bromammonium ein krystallinischer Körper in gelblichen Krusten erhalten, der bromfrei war und vielleicht das betreffende ψ-Dioxythiazol darstellte.

Sulfhydrylmaleïnsäure

$$C_4H_4SO_4 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH \\ \| \\ C.SH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Da beim Kochen der Dehydrothiohydantoïnessigsäure mit Alkalien die zunächst erwartete Sulfhydrylmaleïnsäure

[1] Eine Verbrennung ergab 68·04% C und 4·37% H.

nicht nachgewiesen werden konnte, war es wünschenswerth, die Eigenschaften dieses Körpers näher kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Brommaleïnsäure in die aus der drei Molekülen entsprechenden Menge von Kaliumhydroxyd bereiteten Lösung von Kaliumsulfhydrat gegossen und die Flüssigkeit eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Nun wurde mit Schwefelsäure stark übersättigt, durch schwaches Erwärmen in flacher Schale der grösste Theil des Schwefelwasserstoffes verjagt und die Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren der Ätherauszüge schieden sich Krystalle *(A)* ab, die abfiltrirt und mit etwas Benzol gewaschen wurden. Das ätherische Filtrat gab beim vollständigen Einengen einen dicken Syrup von einem an Thioglycolsäure erinnernden, aber schwächeren Geruch, der nach einigem Stehen im Vacuum auch theilweise zu leicht zerfliesslichen Krystallen erstarrte. Eine Probe davon gab, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine bald verschwindende indigblaue Färbung, welche auf Zusatz von Alkali in ein Braunroth überging. Darnach war wohl kein Zweifel, dass sich die gewünschte Sulfhydrylmaleïnsäure gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOK} \\ | \\ \mathrm{CH} \\ \| \\ \mathrm{CBr} + \mathrm{KSH} \\ | \\ \mathrm{COOK} \end{array} = \mathrm{KBr} + \begin{array}{l} \mathrm{COOK} \\ | \\ \mathrm{CH} \\ \| \\ \mathrm{C.SH} \\ | \\ \mathrm{COOK} \end{array}$$

gebildet hatte.

Um die Säure in eine analysirbare Form zu bringen, wurde wieder die vorzügliche Methode von Suter benützt. Durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit Benzylchlorid etc. wurde die Benzylverbindung erhalten, welche sich aber noch etwas unrein erwies. Durch zweimaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurde der Körper gereinigt und bildete darnach feine Nadeln, welche zu lockeren Krystallbüscheln zusammengelagert waren. Auch Auflösen in Aceton, worin sich die Krystalle sehr leicht lösen, und Verdunsten-

lassen der Lösung auf ein kleines Volum bietet ein Mittel dar, den Körper zu reinigen. Der Schmelzpunkt lag bei 175°. Die Substanz besitzt saure Eigenschaften, löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung und wird durch Säure zunächst als ölige Trübung gefällt, welche alsbald zu Krystallbüscheln erstarrt. Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Verbindung ausgeführt; sie bewies, dass wirklich Benzylsulfhydrylmaleïnsäure vorlag.

Analysen:

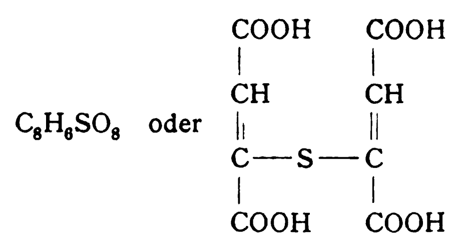
I. 0·235 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·4781 *g* Kohlensäure und 0·091 *g* Wasser, entsprechend 0·1704 *g* Kohlenstoff und 0·0101 *g* Wasserstoff.

II. 0·311 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2985 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·041 *g* Schwefel.

	Die Formel $C_{11}H_{10}SO_4$ verlangt		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	55·46	55·49	-
H_{10}	10	4·20	4·30	—
S	32	13·45	—	13·18
O_4	64	26·89	—	—
Mol. =	238	100·00		

Die Sulfhydrylmaleïnsäure ist in der That gegen Alkalien wenig beständig; theilt man eine Probe der Lösung der freien Säure in zwei Theile und kocht den einen Theil mit etwas Lauge durch eine halbe Minute, so erhält man nach dem Ansäuern auf Zusatz von Eisenchloridlösung und Ammoniak meist gar keine Reaction mehr oder doch in sehr geschwächtem Grade, während die andere Probe bei gleicher Verdünnung die Eisenreaction auf das schönste gibt. Dadurch findet wohl das oben geschilderte abweichende Verhalten der Dehydrothiohydantoïnessigsäure seine Erklärung.

Thiodimaleïnsäure



Die oben erwähnten Krystalle *A*, welche bei der Einwirkung von Brommaleïnsäure auf Kaliumsulfhydrat als Nebenproduct erhalten worden waren, wurden durch Umkrystallisiren aus kochendem Äther gereinigt und bildeten darnach kleine, kurze Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmolzen. Sie waren in Wasser mit saurer Reaction löslich und verloren beim Erhitzen auf 100° nichts von ihrem Gewichte.

Ihrer Bildung nach war es wahrscheinlich, dass man eine Thiodimaleïnsäure unter den Händen hatte, welche aus primär gebildeter Sulfhydrylmaleïnsäure (respective ihrem Kalisalze) und Brommaleïnsäure gebildet worden war, wie ja unter den gleichen Umständen neben Thioglycolsäure stets Thiodiglycolsäure entsteht:

$$\begin{array}{lcl}
\begin{array}{l} COOK \\ | \\ CH \\ \| \\ C.SK \\ | \\ COOK \end{array}
\; + \;
\begin{array}{r} COOK \\ | \\ CH \\ \| \\ Br.C \\ | \\ COOK \end{array}
& = KBr + &
\begin{array}{lcl} COOK & & COOK \\ | & & | \\ CH & & CH \\ \| & & \| \\ C & -S- & C \\ | & & | \\ COOK & & COOK \end{array}
\end{array}$$

Die Analyse bestätigte, dass der untersuchte Körper Thiodimaleïnsäure war.

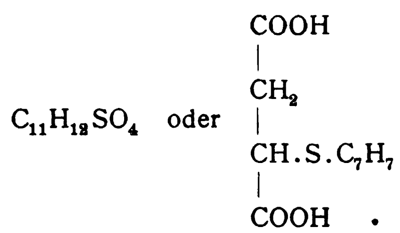
Analyse:

I. 0·257 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·3428 *g* Kohlensäure und 0·0578 *g* Wasser, entsprechend 0·0935 *g* Kohlenstoff und 0·00642 *g* Wasserstoff.

II. 0·289 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat etc. 0·2539 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03487 *g* Schwefel.

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
C_8	96	36·64	36·38	—
H_6	6	2·29	2·50	—
S	32	12·22	—	12·07
O_8	128	48·85	—	—
Mol. =	262	100·00		

Benzylthioäpfelsäure



Diese Säure wurde des Vergleiches halber aus Thioäpfelsäure (durch Spaltung von Thiohydantoïnessigsäure mit Baryt gewonnen[1]) durch Schütteln mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung dargestellt. Durch Fällung mit Salzsäure wurde zunächst eine milchige Trübung erhalten, die nach wenigen Minuten zu feinen, weissen Krystallplättchen erstarrte. Durch Aufnehmen in heissem Alkohol und Fällung mit Wasser wurde die Verbindung gereinigt; übrigens änderte sich dadurch der Schmelzpunkt von 181° nicht. Nach der Trockene erhielt man eine blendendweisse, lockere, wollige Krystallmasse, die unter dem Mikroskop lange, flache Nadeln darstellte. Der Körper ist etwas löslich in heissem Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol und besonders in Aceton.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Verbindung benützt.

Analyse:

I. 0·233 *g* Substanz gab beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat im Bajonnettrohre 0·4686 *g* Kohlensäure und 0·108 *g* Wasser, entsprechend 0·1278 *g* Kohlenstoff und 0·012 *g* Wasserstoff.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 667.

II. 0·311 *g* Substanz gaben, nach Carius oxydirt, 0·2978 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0409 *g* Schwefel.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}SO_4$		Gefunden I	Gefunden II
C_{11}	132	55·00	54·85	—
H_{12}	12	5·00	5·15	—
S	32	13·33	—	13·14
O_4	64	26·67	—	—
Mol. =	240	100·00		

Benzylthioglycolsäure

$$C_9H_{10}SO_2 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2.S.C_7H_7 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Gelegentlich anderer hier nicht näher zu erwähnender Versuche wurde auch diese in der Überschrift genannte Säure des Vergleiches halber dargestellt. Man erhält sie leicht, wenn man das Einwirkungsproduct von Chloressigsäure auf Kaliumsulfhydrat nach dem Ansäuern und Verjagen des Schwefelwasserstoffes stark alkalisch macht und nun anhaltend, zuletzt unter schwachem Erwärmen, mit Benzylchlorid schüttelt. Nach Entfernung des unangegriffenen Chlorides mittelst Äther, Verjagen des letzteren durch Erwärmen der Flüssigkeit[1] und Zusatz von Salzsäure wird die neue Verbindung theils in bald erstarrenden Tropfen, theils in dünnen, schimmernden Plättchen gefällt. Durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser werden dünne, glänzende Plättchen erhalten, die beim Abfiltriren und Trocknen eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse ergeben, die täuschend ähnlich wie Cholestrophan aussieht. Unter dem Mikroskop lassen sich langgestreckte Tafeln von meist sechsseitigem Umrisse erkennen. Die Verbindung schmilzt bei 60° und verliert im Trockenschranke bei 30—40° nichts an Gewicht.

Analysen:

I. 0·243 *g* Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat im Bajonnettrohr 0·5275 *g* Kohlensäure und

[1] Unterlässt man dies, so fällt die Säure oft klumpig aus und krystallisirt erst nach dem Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser.

0·122 *g* Wasser, entsprechend 0·14386 *g* Kohlenstoff und 0·01355 *g* Wasserstoff.

II. 0·257 *g* Substanz gaben beim Oxydiren nach Carius etc. 0·3255 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·0447 *g* Schwefel.

Oder in Percenten ausgedrückt:

	Berechnet für $C_9H_{10}SO_3$		Gefunden I	Gefunden II
C_9	108	59·34	59·20	—
H_{10}	10	5·50	5·68	—
S	32	17·58	—	17·39
O_2	32	17·58	—	—
Mol. =	182	100·00		

Thiohydantoïndibromid

$$C_3H_4N_2SO . Br_2 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2.S(Br)(Br).C = NH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO \text{———} NH \end{array}$$

Vom Thiohydantoïn wird angegeben, dass es in salzsaurer Lösung mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct liefert,[1] welches allerdings schon durch Wasser leicht weiter zersetzt wird. Mir lag es besonders daran, von dem homologen Thiohydantoïn

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH—S—C = NH \\ | \qquad\quad | \\ CO —— HN \end{array}$$

ein solches Substitutionsproduct darzustellen, wobei, wenn die Substitution am α-Kohlenstoffatom stattfinden würde, nur der Eintritt von einem Bromatom vorauszusehen war.

Bevor ich aber die Versuche mit dem immerhin schwerer zugänglichen Methylthiohydantoïn vornahm, beschloss ich erst Erfahrungen über das Substitutionsproduct des gewöhnlichen Thiohydantoïns zu sammeln.

[1] Mulder, Berichte der deutschen chem. Gesellsch., *8*, 1263; Kramps, ibid., *13*, 789.

Um das Wasser auszuschliessen, wurde die Bromeinwirkung in Eisessig vorgenommen.

4 *g* Thiohydantoïn wurden in 30—40 cm^3 Eisessig durch Erwärmen gelöst und dazu die vier Atomen entsprechende Menge Brom, ebenfalls mit etwas Eisessig verdünnt, nach und nach eingetragen. Anfangs verschwand das Brom rasch, als aber die Hälfte eingetragen war, wurde die Flüssigkeit nicht weiter entfärbt, sondern behielt bei weiterem Zugeben von Brom eine braunrothe Farbe. Erst bei längerem Kochen verschwand die Färbung plötzlich, wobei der Geruch nach Bromessigsäure auftrat. Beim Einengen der Lösung hinterblieb ein theilweise krystallinischer Rückstand, der nach dem Anrühren mit etwas Alkohol und Zusatz von Äther ein weisses schweres Krystallpulver lieferte, das abgesaugt und mit Äther, in dem es kaum löslich ist, gewaschen wurde.

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt stark sauer und gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber, und zwar ist die gesammte Brommenge durch Silbernitrat ausfällbar. Diese leichte Abspaltbarkeit des Broms macht es sehr unwahrscheinlich, dass der Körper ein Bromsubstitutionsproduct darstellt; derselbe ist vielmehr ein Dibromid, welches wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass sich beide Bromatome an den Schwefel, der also dabei vierwerthig auftritt, anlegen.

Es konnte auch durch Spaltung mit Basen niemals Thioglycolsäure erhalten werden, ebensowenig entsteht bei der Oxydation durch Bromwasser oder chlorsauren Baryt eine Sulfonsäure, vielmehr spaltet sich der Schwefel theilweise als solcher ab, theils wird er vollständig zu Schwefelsäure oxydirt.

Der beste Beweis, dass nur ein Additionsproduct und kein Substitutionsproduct vorliegt, wird dadurch geliefert, dass es gelingt, bei der Verwendung von nur zwei Atomen Brom und Arbeiten mit einer geringeren Menge von Eisessig auf Zusatz von Äther eine Ausbeute zu erhalten, welche dem Gewichte des Thiohydantoïns und Broms zusammen genommen nahezu gleich ist, was natürlich nicht möglich wäre, wenn das Brom substituirend wirken würde. So wurden aus 5 *g* Thiohydantoïn, 6·9 *g* Brom und Verwendung von 30 cm^3 Eisessig 11·4 *g* der

Verbindung erhalten (statt 11·9 *g*), wobei die kleine, aus den Mutterlaugen beim Verdampfen sich abscheidende Menge nicht mit gerechnet ist.

Das Thiohydantoïndibromid stellt ein schweres, kreideweisses Krystallpulver dar, das in Alkohol, besonders heissem, leicht löslich ist. In salpetersaurer, wässeriger Lösung lässt sich das Brom direct nach dem Verfahren von Volhard mit Silbernitrat und Rhodankalium titriren (Analyse II).

Zur Analyse wurde der Körper, dessen Zersetzungspunkt bei 182° liegt, bei 100° getrocknet.

Analysen:

I. 0·2042 *g* Substanz gaben nach dem Erhitzen mit Ätzkalk etc. 0·2776 *g* Bromsilber, entsprechend 0·1181 *g* Brom.

II. 0·123 *g* Substanz verbrauchten beim Titriren 8·9 cm^3 Zehntelnormalsilberlösung, entsprechend 0·0712 *g* Brom.

	Berechnet für $C_3H_4N_2SOBr_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	57·97%	57·84	57·88

β-Methylthiohydantoïndibromid[1]

$$C_4H_6N_2SOBr_2 \text{ oder } \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad /Br \\ CH_3-CH-S-C=NH \\ \qquad\quad | \qquad \backslash Br \;\; | \\ \qquad CO\text{———}HN \end{array}$$

Das β-Methylthiohydantoïn wurde von Dixon[2] aus α-Brompropionsäure und Thioharnstoff dargestellt. Ich verwandte zur

[1] Für die Bezeichnung der Substitutionsproducte des Thiohydantoïns scheint es mir am zweckmässigsten, das folgende Schema von Hantzsch beizubehalten:

$$\begin{array}{l} (\beta)\; CH_2-S \\ \quad\;\; | \qquad\quad > C(\mu) = NH(n), \\ (\alpha)\; CO-NH(\nu) \end{array}$$

wobei man als *n*-Derivate diejenigen zu bezeichnen hätte, welche ein Radical an jenem Stickstoffatome führen, das mit zwei Valenzen an den μ-Kohlenstoffatom gebunden ist; z. B. *n*-Phenylthiohydantoïn

$$\begin{array}{l} CH_2-S-C=NC_6H_5 \\ | \qquad\quad / \\ CO-NH \end{array}$$

[2] Chem. News, *67*, 238; vergl. auch Freitag, Journ. f. prakt. Chemie, *20*, 380.

Darstellung den Ester der Brompropionsäure, welcher in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Thioharnstoff so lange am Rückflusskühler gekocht wurde, bis die Reaction auf Thioharnstoff mit ammoniakalischer Silberlösung nicht mehr auftrat. Durch Einengen der Lösung und vorsichtige Neutralisation mit Lauge wurde das Thiohydantoïn gefällt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glasglänzenden Prismen erhalten, ganz ähnlich dem gewöhnlichen Thiohydantoïne, nur ist der Körper viel leichter löslich im Wasser als dieses. Der Schmelz- respective Zersetzungspunkt wurde in Übereinstimmung mit Dixon bei 204—205° gefunden.

Dieser Körper wurde deshalb zum Ausgangspunkte gewählt, um durch Bromeinwirkung zu dem schon oben erwähnten Bromsubstitutionsproduct zu gelangen, in welchem vielleicht das Bromatom durch den Ammoniakrest zu ersetzen war.

Diese Versuche wurden eben noch zu einer Zeit ausgeführt, wo man noch keinen Einblick in die Constitution der Bromide dieser Körperclasse hatte.

3·5 *g* des Methylthiohydantoïns wurden in 10 cm^3 Eisessig gelöst und dazu die mit etwas Eisessig verdünnte, einem Molekül entsprechende Menge Brom (4·4 *g*) gegeben; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei oft bis zum Aufkochen, entfärbt sich dann momentan fast vollständig und setzt beim Erkalten rasch Krystalle ab, die unter dem Mikroskop aus kugeligen Aggregaten spiessiger Nadeln bestehen. Das Product stellte nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther ein weisses Krystallmehl im Gewichte von 7 *g* dar; auch aus der Mutterlauge konnte noch etwas davon durch Einengen erhalten werden. Diese fast theoretische Ausbeute bezeigt ebenfalls, dass nicht das gesuchte Monosubstitutionsproduct, sondern ein einfaches Additionsproduct vorliegt, was auch die Analyse bestätigte.

Das Brom spaltet sich bereits in wässeriger Lösung ab und lässt sich durch Silbernitrat vollständig ausfällen, so dass die Verbindung nach Volhard titrirt werden konnte. Der Schmelzpunkt liegt bei 176—177°.

Analysen:

I. 0·2024 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten, mit Ätzkalk geglüht, 0·261 *g* Bromsilber, entsprechend 0·11106 *g* Brom.

II. 0·305 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat und vorgelegtem Silber 0·1974 *g* Kohlensäure und 0·0757 *g* Wasser, entsprechend 0·05384 *g* Kohlenstoff und 0·00841 *g* Wasserstoff.

III. 0·2206 *g* Substanz verbrauchten, in verdünnter Salpetersäure gelöst, 15·2 cm^3 Zehntelnormal-Silberlösung, entsprechend 0·1216 *g* Brom.

Oder in Percenten ausgedrückt:

	Berechnet für $C_4H_6N_2SO.Br_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C.......	17·78%	—	17·65	—
H	2·68	—	2·72	—
Br	55·17	54·87	—	55·12

Übergiesst man das Bromid mit wässeriger schwefliger Säure, so wird das Brom abgespalten und das Methylthiohydantoïn zurückgebildet. Die geplante Einwirkung von Ammoniak konnte, nachdem die richtige Zusammensetzung und Constitution der Verbindung erkannt war, füglich unterbleiben.

Da ich anfangs glaubte, ein Monosubstitutionsproduct unter den Händen zu haben, so wurde vergleichshalber auch das Bromhydrat des Methylthiohydantoïns durch Zufügen concentrirter Bromwasserstoffsäure zur Eisessiglösung desselben dargestellt.

Es fielen feine Krystallnadeln aus, die nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen einen lockeren Krystallfilz bildeten und die erwartete Zusammensetzung hatten. Die Verbindung löste sich in Wasser leicht auf und gab beim Neutralisiren mit Ammoniak und Verdunsten wieder die Nadeln des unveränderten Methylthiohydantoïns vom Schmelzpunkte 204°.

Analyse:

0·1696 *g* verbrauchten beim Titriren in salpetersaurer Lösung 8·1 *cm*^{3} Zehntelnormal-Silberlösung, entsprechend 0·0648 *g* Brom.

Die Formel des β-Methylthiohydantoïnbromhydrates verlangt:

	Berechnet für $C_4H_6N_2SO.HBr$	Gefunden
Br	37·91%	38·21

VI. SITZUNG VOM 18. FEBRUAR 1897.

Se. Excellenz der Herr Minister-Präsident spricht der kaiserl. Akademie der Wissenschaften mit Note vom 21. Februar l. J. Namens der k. k. Regierung den Dank aus für die Absendung einer wissenschaftlichen Expedition nach Bombay zur Erforschung der Beulenpest.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup übersendet eine im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn Dr. F. Henrich ausgeführte Arbeit: »Über zwei Modificationen des Mononitrosoorcins«.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Abhandlung von Prof. Dr. Karl Brunner: »Über Indolinone« (II. Abhandlung).

Herr F. J. Popp in Ostrau (Böhmen) übermittelt im Anhange zu seiner unter dem 12. October 1893 behufs Wahrung der Priorität vorgelegten Mittheilung, betitelt: »Mathematische Principien«, eine zweite Mittheilung unter dem Titel: »Mathematische Untersuchungen«.

Herr Max Lewy, Ingenieur in Berlin, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Inhaltsangabe: »Röntgen-Röhren«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über die Spitzen der Geschmacksknospen«.

Herr Dr. Fritz Blau in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Zur Kenntniss des Salicylaldehyds«.

Dr. Ernst Murmann macht eine vorläufige Mittheilung: »Über eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers«.

Über Indolinone

(II. Abhandlung)

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

Isobutyrylmethylphenylhydrazid wird[1] beim Erwärmen mit Kalk nach der Gleichung

$$C_{11}H_{16}N_2O = C_{11}H_{13}NO+NH_3$$

in *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon und Ammoniak gespalten.

Eine analoge Spaltung erleidet mit demselben Reagens das Methylphenylhydrazid der Propionsäure.[2]

Wichtiger als die Untersuchung, ob noch andere Methylphenylhydrazide dieselbe Spaltung erleiden, schien mir zunächst die Frage, ob auch die Phenylhydrazide in gleicher Weise zerlegt werden.

Bei dem leichten Zerfall derselben in ihre Componenten, der sich nach ihrem Verhalten zu Fehling'scher Lösung, welche sie schon in der Kälte reduciren, vermuthen lässt, war von vorneherein wenig Aussicht vorhanden, dass die beim Erwärmen mit Kalk zur Spaltung in Ammoniak und Indolinon erforderliche Temperatur vor ihrer vollständigen Zerlegung in Säure und Phenylhydrazin erreicht werden könnte. Ich stellte zunächst Versuche mit Isobutyrylphenylhydrazid an und

[1] Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 481.

[2] Ibidem, S. 484.

erkannte, dass auch hier durch Erwärmen mit trockenem Kalk auf 170—190° eine fast vollständige Spaltung nach der Gleichung

$$C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{11}NO + NH_3$$

stattfindet.

Das neue Indolinon, dem nach der Entstehung die Constitution

$C(CH_3)_2$
CO
NH

und die Benennung *Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon zukommt, erhielt ich mit so guter Ausbeute sogleich rein, dass es mir möglich war, dasselbe eingehend zu untersuchen.

Alle Reactionen desselben stehen in Übereinstimmung mit der obigen Constitutionsformel. So z. B. bestätigt die im Folgenden erwähnte Bildung eines Silbersalzes, eines Acetylproductes und eines allerdings leicht zersetzlichen Nitrosamins, dass das Indolinon eine secundäre Base ist.

Bei der Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht ein Lactimäther, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine mit Alkali versetzte alkoholische Lösung des Indolinons bildet sich ein Lactamäther. Auch diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der dem Carbostyril und in weiterer Hinsicht den Aniliden analogen Constitution dieses Indolinons, von denen schon lange bekannt ist, dass sie unter den obigen Bedingungen den Lactim-, beziehungsweise den Lactamäther bilden.[1]

Der Lactamäther erwies sich identisch mit dem von mir schon auf mehrfache Art gewonnenen *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.

Das Bromderivat und das Reductionsproduct des Indolinons stimmen vollkommen überein mit den entsprechenden Verbindungen der trimolecularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, die ich

[1] Paul Friedländer und Ferd. Müller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XX. Bd. (1887), S. 2010. — William J. Comstock, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIII. Bd. (1890), S. 2275.

durch die Einwirkung von alkoholischem Chlorzink auf Propylidenphenylhydrazin erhielt.[1]

Die Untersuchung gewann durch die mittlerweile von G. Ciamician und seinen Schülern veröffentlichten Abhandlungen[2] erhöhtes Interesse, da hieraus hervorgeht, dass E. Fischer's Dihydrotrimethylchinolin[3] bei der Oxydation mein[4] *Pr*-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon liefert, aus welchem G. Ciamician durch geeignete Reduction[5] die von mir beschriebene Indoliumbase und weiters das entsprechende Indolin erhielt.

Aus letzterem stellte G. Ciamician nach Herzig's Methode zur Abspaltung der an Stickstoff gebundenen Methylgruppe die secundäre Base, das *Pr*-3, 3-Dimethylindolin dar, welches ich vor ungefähr zwei Jahren durch Behandlung der trimolecularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen habe.[6] Ich habe diese Base, deren genaue Untersuchung ich mir damals vorbehielt, unterdessen vollkommen rein erhalten und bringe im Folgenden über ihre Eigenschaften und über ihre Derivate genaue Angaben, welche Ciamician's Charakterisirung derselben[7] gewiss willkommen ergänzen.

Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.

Das zur Gewinnung des Indolinons erforderliche Isobutyrylphenylhydrazid stellte ich durch mehrstündiges Erwärmen eines Gemisches von gleichen Theilen Phenylhydrazin und Isobuttersäure im Ölbade auf 130° dar.

Das Reactionsproduct wurde noch vor dem vollständigen Erkalten und Erstarren in Wasser gegossen, darin gut durch-

[1] Monatshefte für Chemie, XVI. Bd., S. 849.

[2] G. Ciamician und A. Piccinini, Rndct. R. Acc. Lincei V, vol. V, II, p. 50. — G. Ciamician, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX. Bd. (1896), S. 2460 u. f.

[3] Ann. der Chemie, 242. Bd., S. 348; Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIII. Bd. (1890), S. 2628.

[4] Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 253.

[5] L. c. p. 56 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX. Bd., S. 2469.

[6] Monatshefte für Chemie, XVI. Bd., S. 864.

[7] G. Ciamician und A. Piccinini, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX. Bd. (1896), S. 2471.

gerührt und abgesogen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde das noch unreine Phenylhydrazid in Äther suspendirt, abermals abgesogen und so oft aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt von 139—140° erreicht war.

Zur Darstellung des Indolinons habe ich jedesmal 15 *g* dieses im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrockneten Phenylhydrazides mit 45 *g* vorher geglühtem Kalk innig gemischt und in einem Glaskolben im Ölbade, dessen Temperatur auf 170—200° gebracht wurde, erwärmt.

Um das Ende der Reaction zu erkennen, leitete ich während des Erwärmens durch den Kolben einen langsamen Strom von Wasserstoff, der das frei gewordene Ammoniak zunächst durch einen Rückflusskühler, dann in Normalsalzsäure führte, von der ich 70 cm^3, die mit Lackmus gefärbt wurden, vorlegte. Sobald die Salzsäure neutralisirt war, unterbrach ich, nach den Erfahrungen, die ich bei den Vorversuchen machte, das Erwärmen. Durchschnittlich war die hiezu nöthige Menge Ammoniak nach zweistündigem Erwärmen frei geworden. Längeres Erwärmen oder Steigerung der Temperatur hatte keine wesentliche Abgabe von Ammoniak mehr zur Folge, verursachte aber, dass sich der Kolbeninhalt stark bräunte.

Nach dem Erkalten trug ich den nur wenig braun gefärbten, zu Klumpen vereinigten Inhalt des Kolbens in Wasser ein, gab Salzsäure im Überschusse (circa 260 *g* Säure vom specifischen Gewichte 1·125) nach und nach hinzu und kochte die durch ungelöstes Indolinon trübe Flüssigkeit eine Stunde hindurch am Rückflusskühler. Nach vollständigem Erkalten wurde das abgeschiedene Indolinon von der meist violett gefärbten Kalksalzlösung durch Absaugen getrennt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und an der Luft getrocknet.

Dieses Rohproduct wog bei Anwendung obiger Mengen meist über 10 *g*. Geringe Mengen davon (circa $^1/_2$ *g*) sind noch in der abgeflossenen Kalklösung enthalten und können derselben durch Schütteln mit Äther entzogen werden.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct in kochendem Äther gelöst, die Lösung von zurückgebliebener Kieselsäure, die vom Kalk herrührte, abfiltrirt und der Äther der Lösung abdestillirt. Der Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus

kochendem Benzol das Indolinon in Form von farblosen Prismen, deren Schmelzpunkt auch nach nochmaligem Umkrystallisiren gleich blieb. Die Menge dieses nach dem Resultate der Elementaranalyse vollkommen reinen Productes betrug durchschnittlich $8^1/_2$ *g*.

Diese Ausbeute an reinem Indolinon entspricht nur 62·6% der theoretisch für obige Menge Isobutyrylphenylhydrazid berechneten; sie steht in Übereinstimmung mit der während der Darstellung abgegebenen Ammoniakmenge, welche stets nur 80—85% der nach obiger Gleichung für die Bildung des Indolinons berechneten Menge Ammoniak betrug. Die Ursache dieses Abganges kann nicht dadurch erklärt werden, dass ein Theil des Phenylhydrazides unverändert bleibt, da das Reactionsproduct Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht mehr reducirt. Das Ausbleiben der Reduction Fehling'scher Lösung schliesst auch die Annahme einer etwa durch die Gegenwart von Wasser veranlassten glatten Spaltung des Phenylhydrazides in seine Componenten aus.

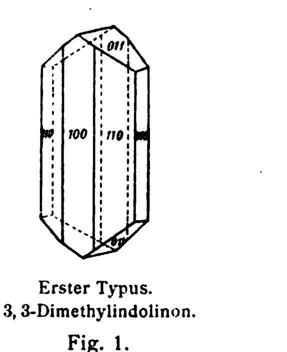
Dennoch muss eine partielle Spaltung des Isobutyrylphenylhydrazides in Isobuttersäure eintreten, da letztere in erheblicher Menge nachweisbar ist. An Stelle von Phenylhydrazin tritt bei dieser Spaltung Anilin auf, das ich durch Einleiten von Wasserdampf in die mit Lauge übersättigte Kalklösung isolirte. Die Schwerlöslichkeit des Sulfates, die Färbung mit Chlorkalk, der Schmelzpunkt der Acetylverbindung, sowie die Carbylaminreaction bestätigten das Auftreten von Anilin. Demnach scheint das Phenylhydrazid durch trockenen Kalk zum Theil in isobuttersauren Kalk, Anilin und vermuthlich freien Stickstoff zerlegt zu werden. Abgesehen von diesen Producten treten bei der Reaction noch Spuren von flüchtigen Producten auf, die der zur Absorption von Ammoniak vorgelegten Salzsäure einen lauchartigen Geruch verleihen.

Das Indolinon ist durch seine gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Besonders schöne Krystalle entstehen beim langsamen Erkalten einer warm gesättigten Lösung in Benzol.

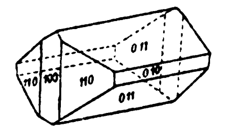
Herr Dr. Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institut der deutschen Universität hatte die Güte, dieselben

eingehend auf ihre krystallographischen Eigenschaften zu prüfen und berichtet hierüber Folgendes:

»Die dem rhombischen Krystallsystem angehörigen Krystalle zeigen die durch die beiden Figuren illustrirten Formen: Säulen bis zu 1 *cm* Länge und $^1/_2$ *cm* Breite, ausgezeichnet durch starken Glanz und gut spiegelnde Flächen. Die Krystalle sind je nach der Art des Lösungsmittels, aus dem sie durch Verdunstenlassen gewonnen wurden, nach zwei verschiedenen Richtungen gestreckt. Die aus Benzol (heiss gesättigte Lösung) erhaltenen vollkommen wasserklaren Krystalle sind säulenförmig nach der Verticalaxe entwickelt (Fig. 1), die aus Äther (kalt gesättigte Lösung) gewonnenen, ebenfalls farblosen Krystalle dagegen nach der Längsaxe (Fig. 2). Beide Krystall-



Erster Typus.
3, 3-Dimethylindolinon.
Fig. 1.



Zweiter Typus.
3, 3-Dimethylindolinon.
Fig. 2.

varietäten ähneln einander bezüglich ihrer Form so sehr, dass sie ohne Zuhilfenahme von Instrumenten nur schwer zu unterscheiden sind.

Folgende Flächen wurden beobachtet: (100), (010), (110), (011).

Vorherschend sind die Flächen des Prismas (110) und des Längsdomas (011). Die Querfläche (100) und die Längsflächen (010) erscheinen als schmale Leisten. Die Endfläche (001) fehlt allen Krystallen.

Pyramidenflächen konnten an den grösseren der goniometrischen Bestimmung unterzogenen Krystallen nicht nachgewiesen werden. Lässt man aber auf einem Objectträger unter dem Mikroskop einen Theil der Mutterlauge verdunsten, so bilden sich alsbald grössere und kleinere Kryställchen, von

denen die zufällig auf ihrer Längsfläche (010) aufgewachsenen häufig die Flächen einer Pyramide erkennen lassen.

Das reflectirte Signal (Websky'scher Spalt) erschien zwar öfters doppelt, aber fast stets ohne störende Verzerrung.

Zur Berechnung des Axenverhältnisses wurden alle gemessenen Bogen der beiden Prismenzonen verwendet.

Krystallsystem:

Rhombisch.

Fundamentalwinkel:

$$100:110 = 40°21'$$
$$011:0\bar{1}1 = 71°39'.$$

Axenverhältniss:

$$a:b:c = 0·8496:1:0·7219.$$

Winkeltabelle:

Indices	Gemessen	Grenzwerthe	Berechnet
100 : 110	40°28'	40°15'— 40°39'	**40°21'**!
110 : 010	49 43	49 30 — 50 6	49 39
110 : $1\bar{1}0$	80 42	80 14 — 81 11	80 42
$1\bar{1}0$: $\bar{1}\bar{1}0$	99 19	98 38 — 99 45	99 18
010 : 011	54°10'	54° 7'— 54°13'	54°10'30"
011 : $0\bar{1}1$	71 37	71 30 — 71 47	**71 39**!
011 : $01\bar{1}$	108 20	108 16 —108 23	108 21
110 : 011	67°45'	67°31'— 67°57'	67°43'54"
011 : $\bar{1}\bar{1}0$	112 12	112 3 —112 20	112 16 6

An vielen Krystallen wurden mit Flüssigkeits- (Mutterlaugen-) Einschlüssen angereicherte und dadurch trüb erscheinende Anwachskegel beobachtet. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigen diese Erscheinung häufiger als die aus Äther gewonnenen. Stets liegt die Basis dieser trüben Anwachskegel an den Enden der Säulen, also in der Richtung des grössten Wachsthums.

Hie und da zeigten sich auch an jenen Flächen, die beim Wachsen der Krystalle am Boden oder an den Wänden des Gefässes auflagen, tiefe trichterförmige Hohlräume.[1]

[1] Vergl. Tschermak, Lehrb. d. Min., 4. Aufl., S. 97.

Die bereits erwähnte Eigenthümlichkeit der Krystalle je nach der Art des Lösungsmittels bald nach der Vertical-, bald nach der Längsaxe gestreckt zu erscheinen, machte einige Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung wünschenswerth. Zunächst wurde durch folgenden Versuch die thatsächliche Abhängigkeit der Lage der Hauptwachsthumsrichtung des Krystalles von seinem Lösungsmittel festgestellt.

Löst man einen aus Äther gewonnenen Krystall (Fig. 2) in Benzol und bringt einen kleinen Theil der Lösung unter dem Mikroskop zum Verdunsten, so entstehen Säulchen vom Typus Fig. 1. Umgekehrt entstehen durch Umkrystallisirung der aus Benzol gewonnenen Krystalle in Äther Gestalten des Typus Fig. 2. Die beiden Formen sind unter dem Mikroskop leicht auseinander zu halten durch Feststellung der sich nicht ändernden optischen Orientirung (s. u.).

Durch Ätzversuche wurde die Ursache der vorhin beschriebenen Eigenthümlichkeit der Krystalle des 3, 3-Dimethylindolinons zu ergründen gesucht. Taucht man einen Krystall circa $^3/_4$ Minute lang in Benzol, wobei man ihn zur Verhütung der Bildung gesättigter Höfe im Lösungsmittel hin und her bewegt, so zeigt sich nach dem Trocknen unter dem Mikroskop folgendes Bild: Die Domen (011) sind mit scharfen monosymmetrischen Ätzfiguren bedeckt, die Flächen der Prismenzone $(110.1\bar{1}0)$ dagegen wie ausgenagt und deutlich stärker vom Lösungsmittel angegriffen. Bei kürzerer Dauer der Ätzung erscheinen die Prismenflächen schön geätzt, die Domen aber bedeutend weniger.

Bei der Ätzung mit Äther (höchstens $^1/_2$ Minute Ätzdauer) bildeten sich auf den Prismenflächen wenig zahlreiche, aber scharfe, nach der krystallographischen *c*-Axe gestreckte monosymmetrische Ätzfiguren, während die Domenflächen mit dicht aneinander gescharten Ätzhügeln bedeckt waren. Das Lichtbild der geätzten Prismenflächen erschien ebenfalls schön monosymmetrisch. Nach Becke[1] sind »Ätzzonen Zonen, welche Flächen grössten Lösungswiderstandes enthalten«. In unserem Falle ist die Primenzone $(110.1\bar{1}0)$ Ätzzone für die Ätzung mit

[1] F. Becke, Ätzversuche am Fluorit. M. P. M. XI, 1890, S. 416 ff.

Äther, die Domenzone (011.0$\bar{1}$1) Ätzzone für die Ätzung mit Benzol. Dafür spricht die Art des Auftretens der Ätzfiguren, sowie auch ihre auf den Flächen dieser Zonen rinnenförmige Gestalt. Ferner bedingen nach Becke[1] »die Flächen grössten Lösungswiderstandes auch die Form«. Das Wachsthum der Krystalle wird also normal auf die Flächen der Ätzzone am stärksten sein. Mithin erhält man aus Benzol Krystalle des Typus Fig. 1, aus Äther solche vom Typus Fig. 2.

Die Krystalle sind nach (010) und (100) vollkommen, nach (001) unvollkommen spaltbar. Präparate parallel der Verticalaxe zeigen immer Spaltrisse parallel den Kanten des aufrechten Prismas.

Die Licht- und Doppelbrechung ist hoch. Der mittlere Brechungscoëfficient β wurde mittelst der Methode der geringsten Abweichung des Spectrums bestimmt.

β	für Roth (rothes Glas)	1·652
	für Gelb (Na-Licht)	1·657
	für Blau (CuO-Ammoniak-Licht)	1·677

Als brechender Winkel wurde der Winkel 010.1$\bar{1}$0 benützt.

$$w = 49°45'.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Die Ebene der optischen Axen liegt parallel (001), in den Krystallen des Typus Fig. 1 also quer zu den Säulen, in denen des Typus Fig. 2 parallel mit der Richtung der Säulen.

Die erste negative Mittellinie $\mathfrak{a}$ tritt senkrecht (100) aus, halbirt also den stumpfen Prismenwinkel. Auf allen Flächen des aufrechten Prismas ist der Austritt einer optischen Axe sichtbar.

Der scheinbare Winkel der optischen Axen $2E$ wurde mittelst des Axenwinkelapparates gemessen.

$2E$	für Roth (rothes Glas)	80°28′
	für Gelb (Na-Licht)	81 48
	für Blau (CuO-Ammoniak-Licht)	84 43

[1] F. Becke, Ätzversuche am Fluorit. M. P. M. XI, 1890, S. 416 ff.

Der wahre Axenwinkel ist demnach:

$$2V \begin{cases} \text{für Roth} \ldots\ldots\ldots\ldots 46° \; 2' 40'' \\ \text{für Gelb} \ldots\ldots\ldots\ldots 46 \;\; 39 \\ \text{für Blau} \ldots\ldots\ldots\ldots 47 \;\; 22 \;\; 10. \end{cases}$$

Die Dispersion der optischen Axen ist normal. Die Axenbüschel erscheinen im Tageslicht beobachtet in Folge der starken Dispersion ähnlich wie beim Titanit zur Hälfte blau und roth gesäumt.

$$\rho < v \text{ um } \mathfrak{a}.$$

In Benzol ist das Indolinon in der Wärme reichlich, in der Kälte aber wenig löslich. Noch leichter löst es sich in Alkohol. In Äther und Ligroin ist es weniger gut löslich. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in Krystallen vom Schmelzpunkte 151° ab.

Wasser löst das Indolinon selbst beim Kochen nur schwer. Die beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung abgeschiedenen Krystalle schmelzen gleichfalls bei 151°. Es bildet das Indolinon somit kein Hydrat.

Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig. Es ist fast geruchlos, lässt sich sublimiren und bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliren. Das Destillat riecht zwar schwach fäcalartig, zeigt aber nach dem Erstarren noch den Schmelzpunkt von 151°. Der Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Druck bei 302·5° (Barometerstand 759 *mm*, Thermometer ganz in Dampf).

Die Analyse der aus Benzol krystallisirten Substanz ergab:

I. 0·2107 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·5737 *g* Kohlendioxyd. (Die Wasserbestimmung missglückte.)

II. 0·2131 *g* derselben Substanz gaben 0·5798 *g* Kohlendioxyd und 0·1346 *g* Wasser.

III. 0·3068 *g* gaben 24·4 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 18·5° und 740 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
	I	II	III	
C	74·3	74·2	—	74·5
H	—	7·0	—	6·8
N	—	—	8·9	8·7

Der im Vergleiche zum *Pr*-1 *n*-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon verhältnissmässig hohe Schmelzpunkt dieser Verbindung gab Grund zur Vermuthung, dass sie keine monomoleculare sei. Bestimmungen, die durch die Beobachtung der Siedepunktserhöhung von Äther und wegen der dabei langsam erfolgten Auflösung der Pastillen auch von Benzol im Beckmann'schen Apparate ausgeführt wurden, ergaben jedoch nur dem einfachen Moleculargewichte entsprechende Resultate.

Constante für Äther = 21.

Gewicht des Äthers	Gewicht der Substanz	Temperaturs-erhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
13·23 *g*	0·1410 *g*	0·127°	176	161
13·23	0·2808	0·234	190	161
13·23	0·4284	0·345	197	161

Constante für Benzol = 26·7.

Gewicht des Benzols	Gewicht der Substanz	Temperaturs-erhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
14·46 *g*	0·1024 *g*	0·109°	173	161
14·46	0·1930	0·194	183	161
14·46	0·3896	0·352	204	161

In alkalischen und neutralen Lösungen ist das Indolinon gegenüber Oxydationsmitteln sehr beständig.

Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt. Ammoniakalische Silbernitratlösung bleibt damit auch in der Wärme unverändert.

Die wässerige und alkoholische Lösung des Indolinons reducirt bei Gegenwart von Soda auch Permanganat in der Kälte nicht. In der Wärme tritt die Reduction ein.[1]

---

[1] Ich hoffte hiebei ein Oxydationsproduct des Indolinons isoliren zu können. Bei einem Versuch mit 5 *g* Indolinon, das ich mit 5 *g* Ätzkali durch

Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gibt die Verbindung eine ähnlich schöne Farbenreaction, wie die vorher von mir untersuchten Indolinone.[1]

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich nämlich beim Verreiben mit einem Kryställchen Kaliumbichromat zunächst dunkel blutroth, dann violett und später blau. Eine ähnliche Färbung verursacht Braunstein. Mit Eisenchlorid tritt diese Farbenreaction nicht ein. Es erinnert dieses Verhalten an die Tafel'sche Reaction[2] der Säureanilide, welche ebenfalls durch Eisenchlorid nicht hervorgerufen wird.

Beim Versuche, das Nitroproduct dieses Indolinons darzustellen, beobachtete ich noch eine andere Farbenreaction, welche diesem und dem *Pr*-1 *n*-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon, nicht aber dem *Pr*-1 *n*-Methyl-3-Methylindolinon zukommt.

Löst man nämlich einige Milligramme eines der beiden erst erwähnten Indolinone in concentrirter Salzsäure, kocht und fügt einen Tropfen einer Salpeterlösung zu, so entsteht eine intensiv grüne bis blaugrüne Färbung. Noch schöner stellt sich diese Färbung ein, wenn man das Indolinon in Schwefelsäure, die vorher mit einigen Tropfen Wasser verdünnt wurde, löst, kocht und einen Tropfen Salpeterlösung hinzu gibt. Die Färbung wird durch Salpetersäure und durch salpetrige Säure veranlasst und ist für erstere so empfindlich, dass wenige Tropfen eines schlechten Brunnenwassers eine intensiv grüne Färbung erzeugen.

Auffällig ist der kaum mehr basische Charakter dieses Indolinons.

In verdünnten Säuren löst es sich kaum reichlicher als in Wasser. Es wird diesen Lösungen durch Schütteln mit Äther entzogen.

Ich konnte mit Säuren keine krystallisirten Salze erhalten. Selbst als ich die ätherische Lösung des Indolinons mit trockenem Chlorwasserstoff sättigte, zeigte sich keine Aus-

---

Erwärmen in $^1/_2$ *l* Wasser löste und im kochenden Wasserbade allmälig mit 18 *g* Kaliumpermanganat in dreiprocentiger Lösung versetzte, habe ich ausser Oxalsäure kein Oxydationsproduct zu isoliren vermocht.

[1] Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 489.

[2] Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, XXV. Bd. (1892), S. 412.

scheidung. Nach dem Verdunsten dieser ätherischen Lösung im Vacuum blieb ein krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser nicht vollständig löste und bei der Bestimmung des Schmelzpunktes bei 75° zusammensinterte, bei 145° (annähernd der Schmelzpunkt des freien Indolinons) aber erst vollends schmolz.

Auch konnte ich weder ein Platin- noch Goldchloriddoppelsalz erhalten.

Hingegen gibt das Indolinon mit Basen Salze. Es löst sich beim Erwärmen mit wässeriger Kalilauge reichlich auf, die Lösung scheidet nach Zugabe von festem Ätzkali beim Erkalten rhombenförmige Blättchen eines Kaliumsalzes ab.

Die concentrirte, wässerige Lösung des Indolinons gibt beim Kochen mit Kupferacetatlösung einen blauen Niederschlag; Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des Indolinons eine flockige Fällung, die mit wenig Ammoniak vermehrt, durch einen Überschuss davon aber sofort wieder gelöst wird.

Silbersalz.

Um das Salz in grösserer Menge darzustellen, habe ich Indolinon in Alkohol gelöst, eine äquimoleculare Menge alkoholisches Ammoniak zufliessen lassen und mit einem Überschusse von weingeistiger Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein gelatinöses, unter dem Mikroskop krystallinisches Salz ab, das ich nach dem Absaugen mit warmem Wasser auslaugte. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig, es bräunt sich beim Erwärmen und schmilzt bei 240—245° unter Zersetzung.

Das lufttrockene Salz hat folgende Zusammensetzung:

0·2587 *g* Silbersalz gaben 0·4239 *g* Kohlendioxyd, 0·0866 *g* Wasser und 0·1034 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}NOAg$
C	44·7	44·8
H	3·7	3·7
Ag	40·0	40·3

Lactimäther.

Zur Darstellung desselben wurde das Silbersalz mit Äther und einem Überschuss von Jodmethyl im Rohre zehn Stunden hindurch auf 60° erwärmt. Der Rückstand der ätherischen Lösung enthielt neben diesem Äther noch unmethylirtes Indolinon, das sich mittelst Petroleumäther, worin es nur schwer löslich, von dem darin leicht löslichen Äther trennen liess. Der Lactimäther krystallisirt erst beim Verdunsten dieses Lösungsmittels und bildet dann grosse, farblose Krystallblättchen, die angenehm nach Blüthen riechen, sich in verdünnter Salzsäure leicht lösen und bei 62° schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist diese Verbindung leicht flüchtig.

0·1697 *g* Substanz gaben 0·4674 *g* Kohlendioxyd und 0·1097 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
C.........	75·1	75·4
H.........	7·2	7·4

Eine Methoxylbestimmung, die durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel ausgeführt wurde, ergab wegen der Flüchtigkeit des Äthers einen nur annähernden Werth. Das nach der Bestimmung zurückgewonnene Product schmolz bei 151°, es war also reines Indolinon wieder entstanden.

0·3309 *g* Substanz gaben 0·4121 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N.OCH_3$
OCH_3....	16·4	17·6

Dieser Äther hat demnach die Constitution

$C(CH_3)_2$ — $COCH_3$ — N (Indolenin-Ringformel mit Benzolring)

Lactamäther.

Das Indolinon wurde zur Darstellung dieses Äthers mit einer Auflösung von Natrium in Methylalkohol und überschüssigem Jodmethyl 16 Stunden hindurch im Rohre auf 100—120° erwärmt. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Den Rückstand der ätherischen Lösung habe ich, um etwa unverändertes Indolinon zurückzuhalten, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat wieder mit Äther geschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Äthers gebliebene Rückstand erstarrte in der Kälte krystallinisch. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin erhielt ich Krystalle, die bei 48° schmolzen. Die alkoholische Lösung derselben gab, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, nach längerem Stehen lange Krystallnadeln, die bei 122—123° schmolzen. Die Lösung des Äthers in Eisessig gab mit überschüssigem Bromwasser nach mehrtägiger Einwirkung ein Bromproduct, das zunächst bei 126°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aber bei 128° schmolz und farblose Nadeln darstellte. Diese Beobachtungen stehen in so vollständiger Übereinstimmung mit den Eigenschaften des *Pr*-1 *n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons, dass an der Identität dieser Verbindungen nicht zu zweifeln ist.[1]

Acetylproduct.

Das Indolinon wurde zur Bildung des Acetylproductes mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde hindurch gekocht. Nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrides durch Erwärmen mit Wasser schied sich beim Erkalten das Product in Krystallen ab. Sie wurden abgesogen, gewaschen und nach dem Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als säulenförmige Aggregate kurzer Pyramiden, sie schmelzen bei 105°. Das

[1] Bezüglich des Schmelzpunktes dieses Indolinons stehen meine Beobachtungen in nicht vollständiger Übereinstimmung mit denen G. Ciamician's, da ich den Schmelzpunkt dieser Verbindung niemals oberhalb 50° fand, selbst das aus dem Quecksilberchloriddoppelsalze zurückgewonnene Indolinon zeigte keinen höheren Schmelzpunkt. Wie immer führte ich die Bestimmungen mit einem corrigirten Thermometer aus.



Product lässt sich mit Wasserdampf leicht überdestilliren. Es löst sich in kalter Kalilauge nur sehr langsam, wird aber beim Erwärmen damit rasch gelöst und verseift.

Bei der Analyse wurde ein der Formel $C_{10}H_{10}NO.C_2H_3O$ gut entsprechendes Resultat erhalten.

I. 0·2129 *g* lufttrockene Substanz gab 0·5513 *g* Kohlendioxyd und 0·1274 *g* Wasser.

II. 0·2298 *g* Substanz gab 14·2 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 17·6° und 740 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_2$
C	70·6	—	70·9
H	6·6	—	6·4
N	—	7·0	6·9

Das Acetylproduct wird beim Kochen mit zehnprocentiger Kalilauge bald vollständig verseift.

0·6216 *g* der Substanz wurden nach der Verseifung mit Phosphorsäure versetzt und destillirt. Das saure Destillat erforderte 25 *cm*³ Natronlauge zur Neutralisation, von der 1 *cm*³ 0·00496 *g* NaOH enthielt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}NO.(C_2H_3O)$
Acetyl	21·4	21·1

Die Beobachtungen Suida's,[1] nach denen sich Acetyloxindol beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge in *o*-Acetylaminophenylessigsäure umwandelt, liessen auch einen analogen Vorgang bei diesem Acetylproducte möglich erscheinen. Versuche mit normaler Natronlauge, die ich bei Zimmertemperatur darauf einwirken liess, ergaben, dass hiebei schon eine vollständige Verseifung des Acetylproductes in Essigsäure und Indolinon, dessen Menge dem angewandten Acetylproducte fast vollkommen entsprach, stattgefunden hat.

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft. XII. Bd. (1879). S. 1328.

Ebensowenig ist es mir gelungen, das Indolinon selbst aufzuspalten.[1]

Nitrosoproduct.

Versuche, durch Vermischen einer kalt gesättigten Natriumnitritlösung mit einer durch Eis gekühlten Lösung des Indolinons in Eisessig ein Nitrosoproduct zu gewinnen, schlugen fehl. Stets bekam ich dabei das Indolinon, allerdings blass gelb gefärbt, aber doch vom gleichen Schmelzpunkte zurück.

Nach dem Einleiten von Stickstofftrioxyd in die mit Eiswasser gekühlte Lösung des Indolinons in Äther, schieden sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum oberflächlich grün gefärbte Krystallblättchen aus, die bei 58° unter Gasentwicklung zu einer dunklen Masse schmolzen. Sie zeigten mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction der Nitrosokörper.

Aus Petroleumäther bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur umkrystallisirt, stellte das Product schwach gelb gefärbte Blättchen dar, die bei 60° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Masse schmolzen.

Es lag unzweifelhaft ein Nitrosoproduct vor. Dasselbe ist jedoch sehr unbeständig. Schon beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nahm eine für die Analyse gewogene Probe constant an Gewicht ab und gab bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas um 4% weniger Stickstoff als der Zusammensetzung einer Nitrosoverbindung von der Formel $C_{10}H_{10}NO . NO$ entspricht.

Übergiesst man die Substanz mit Wasser, so färbt sich dieses gelbgrün und nach längerem Liegen unter Wasser zeigen die Krystalle, welche vorher bei 60° schmolzen, einen Schmelzpunkt von 148°, sie bestehen also aus regenerirtem Indolinon.

Auch bezüglich dieses Verhaltens zeigt das Indolinon eine Übereinstimmung mit den Säureaniliden, deren von O. Fischer

[1] Ich habe Indolinon mit 4 Theilen Barythydrat, das in 16 Theilen warmen Wassers gelöst war, vier Stunden hindurch im Rohr auf 120—130° erwärmt. Beim Verdünnen des Röhreninhaltes blieben Krystalle vom Schmelzpunkte 149° zurück (Indolinon). Die durch Kohlensäure vom Baryt befreite Lösung gab mit Schwefelsäure eine nur unbedeutende Trübung, enthielt also das Barytsalz der zu erwartenden Säure nicht.

beschriebene Nitrosoverbindungen ebenfalls leicht unter Abspaltung der Nitrosogruppe in die entsprechenden Säureanilide übergehen.[1]

B-Nitro-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. $C_{10}H_{10}NONO_2$.

Wird eine durch Erwärmen von einem Theil Indolinon mit fünf Theilen Eisessig hergestellte Lösung mit fünf Theilen concentrirter Salpetersäure vermischt, so färbt sich die Lösung gelb, dann grün und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade dunkelbraun. Beim Erkalten scheiden sich grün gefärbte Krystalle ab. Sie wurden nach dem Verdünnen mit Wasser abgesogen und getrocknet. Ihre grüne Färbung scheint von einem Farbstoff herzurühren, der die vorher erwähnte grüne Farbenreaction des Indolinons hervorruft. Durch nochmalige Digestion dieser Substanz mit einer Mischung von Eisessig und Salpetersäure resultirten Krystalle, welche nicht mehr grün, sondern schwach gelb gefärbt waren, aber ebenso wie die grünen Krystalle bei 252—256° schmolzen. Sie stellten nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, gelbroth gefärbte rhombenförmige Blättchen dar, welche bei 258° schmolzen.

Die Analyse wies auf ein Mononitroproduct hin.

I. 0·2655 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·5660 *g* Kohlendioxyd und 0·1169 *g* Wasser.

II. 0·2808 *g* gaben 34 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° und 756 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3$
	I	II	
C	58·1	—	58·3
H	4·9	—	4·8
N	—	13·8	13·6

Das von diesem Nitroproduct bei der Gewinnung abgelaufene saure Filtrat schied nach dem Verdunsten der Essigsäure

[1] Otto Fischer, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. X (1877), S. 959 und H. v. Pechmann und L. Frobenius, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XXVII (1894), S. 652.

eine geringe Menge langer, gelber Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186° schmolzen. Ihrem Verhalten nach sind sie ebenfalls eine Nitroverbindung, die ich aber wegen ihrer geringen Menge nicht weiter mehr untersuchte.

B-Dibrom-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.

Giesst man Bromwasser zu einer Lösung des Indolinons in Eisessig, so wird es sofort entfärbt, auf weiteren Zusatz scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach mehrtägigem Stehenlassen mit überschüssigem Bromwasser gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, stellte das Product farblose Kryställchen dar, die allmälig bei 176° schmolzen und deren Menge beinahe die doppelte von dem des angewendeten Indolinons war. Es entspricht dies in Bezug auf die bei der Analyse gefundene Zusammensetzung einer theoretischen Ausbeute.

Die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Verbindung bildete farblose Krystallkörner, die scharf bei 181° schmolzen.

Kalilauge löst das Product beim Erwärmen auf und scheidet bei genügender Concentration nach dem Erkalten glänzende Krystallblättchen ab. Brom wird dabei der Verbindung nicht entzogen.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse:

I. 0·2192 *g* gaben 0·3032 *g* Kohlendioxyd und 0·0588 *g* Wasser.
II. 0·3751 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·4413 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9Br_2NO$
	I	II	
C	37·7	—	37·6
H	3·0	—	2·8
Br	—	50·1	50·2

Den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach stimmt dieses Product mit dem Bromderivat der trimolecularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$[1] überein; nur zeigt das aus der trimolecularen Base

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVI, S. 862.

gewonnene Product eine gelbe Farbe, welche auch beim Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten bleibt. Krystallisirt man aber dieses Product aus Eisessig um, so erhält man auch hievon farblose Krystalle.

Diese Identität beider Bromderivate stellt das *Pr*-3, 3-Dimethylindolinon in nahe Beziehung zu der trimolecularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$. Es geht daraus hervor, dass die trimoleculare Base bei der Bildung des Bromproductes zunächst in die einfache Form $C_{10}H_{11}N$ übergeht, welche durch die oxydirende Wirkung von Bromwasser in Indolinon verwandelt wird, das dann durch die weitere Einwirkung von Brom dieses Dibromproduct liefert.

Reductionsproduct.

Sehr widerstandsfähig erwies sich das *Pr*-3, 3-Dimethylindolinon gegen Reductionsmittel.

Beim Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessiglösung blieb es vollständig unverändert.

Nach der Behandlung mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung ging zwar bei der Destillation mit Wasserdampf eine mentholähnlich riechende Base über, jedoch war sie nur spurenweise entstanden, denn fast die ganze Menge des angewendeten Indolinons wurde beim Absättigen der alkalischen, nach der Behandlung mit Wasserdampf zurückgebliebenen Lösung wiedergewonnen.[1] Etwas besser, aber auch sehr unvollständig, ging die Reduction mit Natrium in kochendem Amylalkohol vor sich. Das dabei entstandene Reductionsproduct wurde im Dampfstrome abdestillirt, dem Destillat durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. Die saure Lösung gab mit Ferrocyankalium eine krystallinische Fällung, diese wurde abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und mit Kalilauge zersetzt. Durch Schütteln mit Äther wurde die in Form von öligen Tröpfchen ausgeschiedene Base aufgenommen. Sie blieb nach dem Verdunsten des Äthers zunächst

---

[1] Diese Widerstandsfähigkeit des Indolinons in alkoholischer Lösung gegen Natrium ist auffällig, wenn man berücksichtigt, dass nach L. Knorr und C. Klotz Carbostyril und Oxylepidin hiedurch leicht in Tetrahydrochinolin, respective Tetrahydrolepidin übergeführt werden können. (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch, Bd. XIX (1886), S. 3300.



ölig zurück, erstarrte aber bei starker Kälte zu langen Krystallnadeln, die bei 35° schmolzen. Mit Platinchlorid gab die salzsaure Lösung der Base eine krystallinische Fällung, die unter dem Mikroskope kurze Nadeln darstellte. Das Doppelsalz schmolz bei 200° unter Zersetzung.

Eine ätherische Lösung der Base gab mit entwässerter Oxalsäure nach kurzem Stehen ein krystallisirtes Oxalat, das nach dem Abwaschen mit Äther bei 139° schmolz.

Mit kalt gesättigter Natriumnitritlösung gab die Base ein Nitrosoproduct, das zunächst gelbe, ölige Tröpfchen bildete, nach der Aufnahme mit Äther aber beim Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirte.

Kaliumbichromat färbt eine saure Lösung der Base bald intensiv dunkelbraun; dieselbe Färbung erzeugt auch Eisenchlorid, jedoch erst nach längerem Stehen.

Identisch mit dieser Base ist das Hydrirungsproduct der aus dem Propylidenphenylhydrazin mit alkoholischem Chlorzink von mir dargestellten Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, das ich seinerzeit[1] nicht vollkommen rein erhalten hatte. Als ich jetzt dasselbe Product mittelst Ferrocyankalium fällte und nach Zugabe von Lauge mit Wasserdampf destillirte, zeigte sich sowohl bezüglich des Schmelzpunktes der Base, des Platindoppelsalzes und des Oxalates, sowie auch in Bezug auf die übrigen Reactionen vollkommene Übereinstimmung.

Da die Reduction[2] des Indolinons langsam und unvollständig, hingegen die Hydrirung der trimolecularen Base leicht vor sich ging, so zog ich, um die zur Analyse und zur genaueren Charakterisirung des Reductionsproductes erforderliche Menge zu erhalten, das letzte Verfahren vor.

Pr-3, 3-Dimethylindolin.

Die Hydrirung der trimolecularen Base gelingt schon in saurer Lösung mittelst Zinkstaub. Dennoch war dieses Verfahren nicht vortheilhaft, da in der Kälte die Hydrirung nur langsam vor sich ging, und sich anderseits beim Erwärmen,

---

[1] Monatshefte für Chemie. XVI. Bd., S. 864.

[2] Ich hoffte durch Reduction eines Chlorproductes, das bei der Behandlung des Indolinons mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung entsteht, aus

wie ich durch einen Versuch mit Zinkstaub in Eisessiglösung constatirte, eine erhebliche Menge der Base in Dimethylindol umsetzte. Ich habe daher mit Natrium in alkoholischer Lösung zu hydriren versucht und hiebei den gewünschten Erfolg erzielt, als ich statt Äthylalkohol, welcher die trimoleculare Base auch beim Kochen nur wenig löst, Amylalkohol anwendete.

5 *g* der trimolecularen Base wurden in 25 *g* Amylalkohol durch Erwärmen gelöst und die siedende Lösung nach und nach mit 5 *g* Natrium versetzt; dabei wurde, als die Einwirkung des Natriums nachliess, noch allmälig die gleiche Menge Amylalkohol zugefügt. Das nach dem Erkalten erstarrte Gemisch wurde mit warmen Wasser zersetzt und nach vollständiger Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Die saure Lösung wurde zur vollständigen Beseitigung des Amylalkohols zweimal mit Äther geschüttelt, davon getrennt, mit Lauge übersättigt und im Dampfstrome destillirt. Dem Destillate wurde durch Schütteln mit Äther die Base entzogen. Den Rückstand der ätherischen Lösung führte ich in das schwer lösliche ferrocyanwasserstoffsaure Salz über. Dieses wurde mit Lauge zersetzt und die Base abermals mit Wasserdampf abdestillirt. Letztere scheidet sich im Destillate bei genügender Kühlung krystallisirt aus. Die Krystalle wurden auf dem Filter gesammelt und zuerst an der Luft, dann kurze Zeit im Vacuum über Natronkalk getrocknet.

Die Base ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig,[1] sie riecht mentholähnlich, zerfliesst in organischen Lösungsmitteln und lässt sich selbst aus Petroleumäther nur mit grossem Verluste und nur bei starker Abkühlung der warmen Lösung umkrystallisiren.

Benzol krystallisirte und bei 120° schmilzt, die Verbindung leichter zu erhalten. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Natrium erhielt ich aber wieder das Indolinon und nur Spuren einer flüchtigen Base.

[1] Eine für die Analyse im Schiffchen abgewogene Quantität von 0·206 *g* nahm beim Stehen im Vacuum über Natronkalk stetig, und zwar in je vier Stunden um circa 0·004 *g* an Gewicht ab.

Als ich das bei der Darstellung gewonnene, wässerige Destillat im verschlossenen Glaskolben im warmen Zimmer stehen liess, so waren nach einigen Tagen im Halse desselben zolllange Nadeln der absublimirten Base sichtbar.

Sie bildet nadelförmige Krystalle, die bei 34—35° schmelzen, lässt sich unzersetzt destilliren und siedet unter einem Druck von 743 *mm* bei 226—228° (Thermometer ganz im Dampf). Der Schmelzpunkt des nach 24 Stunden vollkommen erstarrten Destillates lag bei 34·5°.

Der Base kommt, wie die Analyse bewies, die Zusammensetzung nach der Formel $C_{10}H_{13}N$ zu.

I. 0·2601 *g* der destillirten Base gaben 0·7755 *g* Kohlendioxyd und 0·2080 *g* Wasser.

II. 0·3025 *g* der durch Destillation mit Wasserdampf gewonnenen Base gaben 25·5 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° und 734 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{10}H_{13}N$
C	81·3	—	81·6
H	8·9	—	8·8
N	—	9·4	9·5

Die Moleculargewichtsbestimmung auf Grund der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ergab, dass der Base nur die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ zukommt.

Constante für Benzol = 50.

Menge des Benzols	Gewicht der Substanz	Beobachtete Temperaturs-erniedrigung	Gefundenes Molecular-gewicht	Berechnet für $C_{10}H_{13}N$
18·14 *g*	0·1216	0·256	131	147
18·14	0·2199	0·450	135	147
18·14	0·4055	0·818	137	147

Mit wässerigen Säuren gibt die Base farblose Lösungen, die salzsaure Lösung gibt beim Verdunsten im Vacuum über Kalk ein farbloses, in langen Blättchen krystallisirtes Hydrochlorid, das sich oberhalb 100° gelb färbt und bei 172° schmilzt, es zerfliesst an der Luft nicht, die Lösung desselben gibt mit Platinchlorid ein blassrothes, in kurzen Nadeln krystallisirtes Doppelsalz, das sich beim Erwärmen bald bräunt

und bei circa 200°[1] unter Zersetzung schmilzt. Die vom Platindoppelsalz abgelaufene Lösung färbte sich bald dunkelroth und schied später blaue Flocken ab.

In dem Verhalten gegen Kaliumbichromat, welches die sauren Lösungen der Base sofort braunroth färbt und gegen Eisenchlorid, das nach längerer Einwirkung eine dunkel braungrüne Färbung verursacht, verräth die Base die alicyclische Homologie[2] zu den Tetrahydrochinolinen.

Ihre sauren Lösungen wirken stark reducirend, so wird Kaliumpermanganat sofort, Silbernitrat und Kupferacetat beim Erwärmen reducirt.

Bei Gegenwart von Alkali wird Permanganat zwar auch schon in der Kälte reducirt, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung hingegen bleiben auch beim Kochen unverändert, das letztere Reagens wird erst nach Zusatz von Kalilauge allmälig, und zwar in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt.

Beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und wasserfreier Oxalsäure scheidet sich ein in sechsseitigen Blättchen krystallisirtes Oxalat aus, das, nach der Lösung in wenig absolutem Alkohol mit Äther gefällt, bei 139° schmilzt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N.C_2H_4O_2$ und ist somit ein saures Oxalat.

I. 0·2077 *g* Salz gaben 0·4599 *g* Kohlendioxyd und 0·1187 *g* Wasser.
II. 0·3058 *g* gaben 16·4 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° und 732 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{13}N.C_2H_2O_4$
C	60·4	—	60·7
H	6·3	—	6·3
N	—	5·9	5·9

---

[1] Bei langsamer Steigerung der Temperatur lag der Schmelzpunkt bei 197°, bei schnellerem Erhitzen bei 203°.

[2] Bamberger, Ber. der. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XXIV (1891), S. 1896 und Bd. XXVI (1893), S. 1285.

Nitrosoproduct, $C_{10}H_{12}NNO$.

Bringt man zu der in Eiswasser gekühlten Lösung der Base in Normal-Salzsäure eine kalt gesättigte Lösung der berechneten Menge von Natriumnitrit, so tritt eine blassgelbe milchige Trübung ein, die sich nach kurzer Zeit zu Krystallen verdichtet. Nach dem Ausschütteln mit Äther bleibt beim Verdunsten der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung das Product krystallisirt zurück.

Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildet es blassgelb gefärbte Blättchen, die bei 66° schmelzen. In ganz farblosen Blättchen von gleichem Schmelzpunkte erhält man das Product durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol. Die Lösung des Productes in Phenol wird mit concentrirter Schwefelsäure braun, durch Verdünnen mit Wasser carminroth und beim Übersättigen mit Kalilauge blaugrün. Das Product zeigt somit die Liebermann'sche Reaction der Nitrosokörper.

Das aus Petroleumäther umkrystallisirte Product gab nach dem Stehen im Vacuum bei der Analyse:

0·1808 *g* gaben 0·4509 *g* Kohlendioxyd und 0·1152 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N.NO$
C	68·0	68·2
H	7·1	6·8

Verwendet man zur Darstellung dieses Nitrosoproductes einen Überschuss von Natriumnitrit, so erhält man neben obigem Product noch gelbe, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die erst bei 192° schmelzen. Da sich dieselbe Substanz auch bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das bei 65° schmelzende Nitrosoproduct bildet, so dürfte in der hiedurch gewonnenen Substanz vom Schmelzpunkte 192° ein Nitronitrosoproduct vorliegen, wie ja auch L. Hoffmann und W. Königs aus dem Nitrosamin des Tetrahydrochinolins bei gleicher Behandlung ein Nitronitrosoderivat desselben erhielten.[1]

Ich hoffte, durch die mässige Oxydation des Dimethylindolins sogleich das Eingangs beschriebene Indolinon zu

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XVI (1883), S. 730.

erhalten. Bei Versuchen mit allerdings geringen Mengen erhielt ich aber immer intensiv gefärbte verharzte Producte.

Nur bei der Behandlung des Dimethylindolins mit überschüssigem Bromwasser entstand ein Bromproduct, das, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 181° schmolz, sich in Kalilauge beim Erwärmen löste, beim Erkalten dieser Lösung in Form von farblosen Blättchen (vermuthlich ein Kalisalz) sich ausschied und sich somit mit dem vorher beschriebenen *B*-Dibrom-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon identisch erwies.

Die Bildung dieses Bromproductes gibt den Beweis, dass dem hier beschriebenen Dimethylindolin die schon in Folge der Darstellung wahrscheinliche Constitution

$C(CH_3)_2$
CH_2
NH

zukommt.

Dieses Dimethylindolin ist somit das letzte der drei theoretisch möglichen Dihydrodimethylindole, deren erstes von Steche[1] aus dem *Pr*-2-3-Dimethylindol durch Hydrirung dargestellt wurde und demnach wohl die Bezeichnung *Pr*-2,3-Dimethylindolin erhalten dürfte, während das zweite von C. Paal und E. Laudenheimer[2] durch Destillation des *o*-Isopropylamidobenzylalkohols dargestellte als *Pr*-2,2-Dimethylindolin zu bezeichnen ist.

Wie ich Eingangs erwähnte, hat G. Ciamician, vom *Pr*-1*n*-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon ausgehend, ebenfalls ein Dimethylindolin erhalten, das, wenn es nicht etwa der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dimethylindol seine Entstehung verdankt, mit dem von mir beschriebenen *Pr*-3,3-Dimethylindolin identisch sein dürfte. Die von Ciamician erwähnten Eigenschaften seines Dimethylindolins lassen diesbezüglich keine sichere Entscheidung zu, da sich die drei bekannten *Pr*-Dimethylindoline in ihrem Verhalten, das ich in folgender Tabelle kurz zusammengestellt habe, nur wenig von einander unterscheiden.

1 Annalen der Chemie, Bd. 242, S. 371.

2 Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft Bd. XXV (1892), S. 2974.

	Pr-2, 3-Dimethylindolin nach A. Steche	*Pr*-2, 2-Dimethylindolin nach C. Paal und E. Laudenheimer	*Pr*-3, 3-Dimethylindolin	
			nach Ciamician und A. Piccinini	vom Verfasser beobachtet
Base:	Ölig?	Farbloses Öl.	Farbloses Öl.	Krystallisirt in Nadeln, die bei 34·5° schmelzen.
	Siedepunkt 229—231° bei 750 *mm*.	Siedepunkt 210° (uncorr.).	Siedepunkt 224—230° bei 758 *mm*.	Siedepunkt 226—228° bei 743 *mm*.
Chlorhydrat:	—	Luftbeständige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 150°.	Krystallinisch, nicht zerfliesslich.	Nicht zerfliessliche Blättchen vom Schmelzpunkte 172°.
Chloroplatinat:	—	Täfelchen, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.	Krystallinisch, schmilzt unter Zersetzung bei 217°.	Kurze Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.
Verhalten der Lösung zu Eisenchlorid:	—	Braune Färbung.	—	Braungrüne Färbung nach längerer Einwirkung.
Fichtenspanreaction:	—	Undeutlich rothbraun.	—	Der mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Span wird durch die alkoholische Lösung der Base orange.
Nitrosamin:	—	Rothbraunes Öl.	Bildet sich ohne die geringste Gelbfärbung.	Krystallisirt, Schmelzpunkt 66°.

	Pr-2, 3-Dimethylindolin nach A. Steche	*Pr*-2, 2-Dimethylindolin nach C. Paal und E. Laudenheimer	*Pr*-3, 3-Dimethylindolin	
			nach Ciamician und A. Piccinini	vom Verfasser beobachtet
Pikrat:	—	Ölig.	—	—
Oxalat:	—	—	—	Krystalle vom Schmelzpunkt 139°.
Bromwasser gibt:	—	—	—	Das bei 181° schmelzende Dibromdimethylindolinon.

Die Ausführung der vorliegenden Abhandlung wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung Deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« ermöglicht; ich statte nun hiefür gelegentlich der Publication meinen ergebensten Dank ab.

Zur Kenntniss des Salicylaldehyds

von

Dr. **Fritz Blau.**

Aus dem Laboratorium der analyt. Chemie der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vor längerer Zeit hat Moehlau[1] die Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Anilin untersucht und — allerdings in sehr ungünstiger Ausbeute — Akridin erhalten.

Damals war das dem Akridin isomere und demselben sehr ähnliche Phenantridin nicht bekannt.

Dieses erhielt später Amé Pictet[2] durch eine pyrogene Reaction, nämlich Durchleiten von Benzylidenanilin durch hellglühende Röhren.

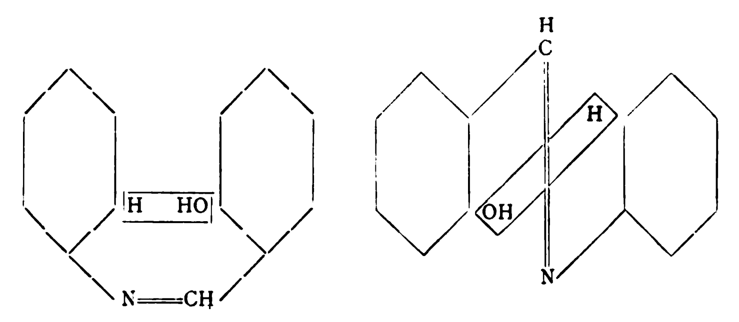
Unter diesen Umständen schien es mir nicht ganz ausgeschlossen, dass auch Moehlau das damals noch unbekannte Phenantridin erhalten und bei der geringen Ausbeute und den ausserordentlich ähnlichen Eigenschaften der beiden Isomeren als Akridin angesprochen habe.

In der That können ja beide Körper aus dem primär sich bildenden Condensationsproduct von Salicylaldehyd und Anilin, dem Salhydranilid, entstehen, wie sich aus der Betrachtung der unten befindlichen, zweckentsprechend geschriebenen Formeln unmittelbar ergibt.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 19, S. 2451.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. XXII, S. 3339; Annal., Bd. 266, S. 138.



I (führt zu Phenantridin). II (führt zu Akridin).

Als ich Moehlau's Versuche wiederholte, erhielt ich eine so geringe Ausbeute (kaum 0·3 %), dass ich eine ganz sichere Entscheidung, ob Akridin oder Phenantridin entstanden sei, nicht fällen konnte.

Ich habe dann den Versuch mit anderen Condensationsmitteln angestellt und anstatt des Gemisches von Anilin und Salicylaldehyd fertiges Salhydranilid benutzt.

Phosphorpentoxyd wirkte bei 180° auf Salhydranilid ein und bildete neben grossen Mengen eines Harzes circa 3 % Akridin.

Je 25 *g* Phosphorpentoxyd wurden in einem kleinen Kölbchen mit 20 *g* Salhydranilid vermischt, das Kölbchen bis zum Hals in ein Sandbad eingesetzt und am Rückflusskühler erhitzt. Wenn das dicht neben dem Kölbchen angebrachte Thermometer 180° zeigt, tritt eine schwache Reaction ein, zu deren Vollendung ich die Temperatur noch bis etwa 250° steigen liess.

Dann destillirte ich den nach dem Erkalten sammt dem Kölbchen gepulverten Kolbeninhalt mit Wasser, wobei etwas Salicylaldehyd überging.

Hierauf wurde alkalisch gemacht und stundenlang mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Salzsäure angesäuert nicht mehr fluorescirt.

Aus dem schwach gelblichen, mehrere Liter betragenden Destillat scheiden sich Krystalle ab, die zum Theil durch Salzsäure ungelöst bleiben. Sie wurden abfiltrirt und erwiesen sich bei qualitativer Probe als stickstofffrei; der Schmelzpunkt war 92°. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Das intensiv fluorescirende Filtrat wurde mit Sublimat gefällt und die aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Antheile der Fällung zugefügt.

Durch Zerlegung der suspendirten Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff und Ausäthern des alkalisch gemachten Filtrats vom Schwefelquecksilber wurde das Akridin mit dem Schmelzpunkt 103—104° gewonnen. Durch Destillation im Vacuum erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 105°, stieg aber durch Umkrystallisiren nicht höher.

Hingegen gelang es durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure leicht, das sehr charakteristische, nicht basische Dihydroakridin vom richtigen Schmelzpunkt 169° zu erhalten (während das Dihydrophenantridin bei 90° schmilzt und eine Base ist), welches durch Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung leicht zu Akridin zurückoxydirt werden konnte.

Der Schmelzpunkt war nunmehr 111° (Phenantridin 104°).

Die beiden Schmelzpunkte, ferner die charakteristischen Eigenschaften des Dihydroakridins, sowie die ebenfalls sehr charakteristischen des schwefligsauren Akridins liessen keinen Zweifel, dass thatsächlich Akridin und nicht Phenantridin vorlag.

Die Ausbeute betrug 1·2 *g* reines Akridin aus 40 *g* Salhydranilid, ist also zwar sehr ungünstig, aber doch sechsmal besser als die, welche Moehlau bei Anwendung von Chlorzink erhielt.

Moehlau (l. c.) hat durch Einwirkung von Chlorzink nicht bloss aus einem Gemisch von Salicylaldehyd und Anilin, sondern auch von Paraoxybenzaldehyd, sowie von Benzaldehyd und Anilin Akridin erhalten.

In Folge dessen hält er es nicht für unwahrscheinlich, dass diese Aldehyde unter dem Einfluss vorhandenen Wassers in Phenol, beziehungsweise Benzol einerseits und Ameisensäure zerfallen, und dass letztere auf gebildetes Diphenylamin im Sinne der Bernthsen'schen Akridinsynthese einwirkt.

Er hält es ferner für wahrscheinlich, dass auch der Salicylaldehyd diese Zersetzung erleide.

Bei der Art, wie ich arbeitete, scheint eine derartige Bildung von Ameisensäure (oder selbst Kohlenoxyd) nicht möglich,

denn Salhydranilid kann mangels des nöthigen Sauerstoffs nicht in Phenol und Ameisensäure (Kohlenoxyd) zerfallen, und die Anwesenheit von Phosphorpentoxyd schliesst die Wirkung secundär gebildeten Wassers wohl aus.

Es ist daher die Entstehung des Akridins thatsächlich einer intramolecularen Wasserabspaltung im Sinne des oben gebrachten Schemas zuzuschreiben.

Als ich concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benützte, erhielt ich weder Akridin noch Phenantridin, vielmehr trat bloss Sulfurirung des Salhydranilids ein.

Da es sich zeigte, dass aus dem Sulfurirungsproduct auf glattem Wege eine Sulfosäure des Salicylaldehyds erhältlich ist, habe ich diese Verhältnisse des näheren untersucht und will in dem folgenden Theil hierüber berichten.

Sulfosäuren des Salicylaldehyds sind bisher nicht bekannt, und es scheint, dass die directe Sulfonirung des Salicylaldehyds grosse Schwierigkeiten bietet.

Hingegen konnte ich das Salhydranilid glatt sulfuriren und aus der erhaltenen Säure, der Orthooxybenzylidenanilinsulfosäure, quantitativ eine Sulfosäure des Salicylaldehyds gewinnen, welche ich zu der schon bekannten Sulfosalicylsäure oxydirte.

Orthooxybenzylidenanilinsulfosäure.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Salhydranilid schmolz scharf bei 50°.

Da es bei vielen der Schiff'schen Basen vom Typus des Benzylidenanilins noch nicht sichergestellt ist, ob ihnen das einfache Moleculargewicht zukommt, oder ob sie durch Zusammentreten je zweier Moleküle Aldehyd und Amin entstanden sind, habe ich das Moleculargewicht des Salhydranilids bestimmt.

Sechs, theils durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung der Lösung in Phenol, theils durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung ätherischer Lösungen ausgeführte Versuche ergaben die Werthe 180, 198, 205, 203, 196, 228, im Mittel 201, während sich für die einfache Formel $C_{13}H_{11}NO$ das Moleculargewicht zu 197 berechnet.

Die zum Vergleich durchgeführte Moleculargewichtsbestimmung des Benzylidenanilins ergab im Mittel von vier nach beiden Methoden angestellten Versuchen 190; berechnet für $C_{13}H_{11}N$ — 181.

50 *g* Salhydranilid wurden in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und hierauf circa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Eine nach dieser Zeit genommene Probe muss beim Eintragen in Wasser eine ganz klare gelbe Lösung bilden, aus der sich (eventuell beim Reiben mit dem Glasstabe) die Krystalle der Sulfosäure, aber keine öligen Tropfen abscheiden, und welche kaum mehr nach Salhydranilid riecht.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Sulfosäure in so feinen Krystallen aus, dass grössere Mengen nur schwierig auszuwaschen sind.

Deshalb habe ich, um gröbere Krystalle zu erzielen, die schwefelsaure Lösung in nur wenig Wasser eingetragen und den heissen Krystallbrei mit so viel kochendem Wasser versetzt, dass alles gelöst wurde. Beim langsamen Erkalten scheidet sich die Sulfosäure fast völlig aus und kann durch kurzes Waschen mit Wasser vollständig von der Mutterlauge befreit werden. Aus den Mutterlaugen kann durch partielles Absättigen mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ noch etwas Substanz gewonnen werden. Doch ist dies kaum der Mühe werth.

Die so erhaltene Sulfosäure macht einen ganz einheitlichen Eindruck und gibt bei der Analyse dieselben Zahlen wie nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Sie ist gelb gefärbt, in Wasser in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter löslich, in Alkohol schwer löslich. Die gelbe Farbe der Lösung wird durch Zusatz von Mineralsäuren fast zum Verschwinden gebracht, durch Essigsäure kaum verändert.

Die Salze der Säure sind fast durchgehends schwer löslich, intensiver gelb als die freie Säure, und während diese in wässeriger oder mit Säuren versetzter Lösung sehr beständig ist, in Lösung sehr zersetzlich, wobei theilweise Spaltung in Anilin und Salze des Sulfosalicylaldehyds eintritt.

Vollständig verläuft diese Spaltung beim Kochen mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien, ja selbst bei langem

Kochen mit kohlensaurem Baryt bildet sich unter Entweichen von Anilin das Baryumsalz des Sulfosalicylaldehyds.

Die Salhydranilidsulfosäure krystallisirt aus heissem Wasser beim Abkühlen in feinen gelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe entweicht nicht im Vacuum über Schwefelsäure, wohl aber bei 130°.

Bei der Analyse ergab die lufttrockene Substanz:

I. 0·2318 *g* verloren bei 130° 0·0140 *g* Wasser.
II. 0·2738 *g* gaben bei der Verbrennung 0·5332 *g* Kohlendioxyd und 0·1165 *g* Wasser.
III. 0·2845 *g* gaben 0·2313 *g* Baryumsulfat.
IV. 0·2860 *g* gaben 0·2347 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{11}NSO_4 + H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
H_2O	6·04	—	—	—	6·10
C	—	53·11	—	—	52·88
H	—	4·73	—	—	4·41
S	—	—	11·17	11·27	10·86

Die bei 130° getrocknete Säure gab folgende Zahlen:

0·1858 *g* gaben 0·3825 *g* Kohlendioxyd und 0·0660 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NSO_4$
C	56·15	56·32
H	3·95	3·97

Natriumsalz. Wird die Säure in der Kälte mit einer Lösung von überschüssigem Natriumcarbonat verrührt, so löst sie sich auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Natronsalz in sattgelben, scheinbar rhombischen Platten und Säulen aus. Dieses Natronsalz enthält nur 1 Atom Natrium auf 2 Mol. Säure, ist also wohl als Molecularverbindung der Säure mit dem neutralen Salz aufzufassen.

Es scheint kein Krystallwasser zu enthalten, verliert aber beim Trocknen (130—170°) langsam an Gewicht, ohne constant

zu werden und bräunt sich stark; offenbar tritt hiebei Zersetzung ein.

I. 0·2502 *g* exsiccatortrockene Substanz gaben 0·0300 *g* Natriumsulfat.

II. 0·3218 *g* exsiccatortrockene Substanz gaben 0·0396 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{10}NSO_4Na + C_{13}H_{11}NSO_4$
	I.	II.	
Na	3·89	3·99	4·16

Der Versuch, das neutrale Salz darzustellen, misslang, da sich beim Arbeiten in der Kälte immer zuerst das beschriebene Salz ausschied, beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumcarbonat aber theilweise Abspaltung von Anilin nicht zu vermeiden war.

Das Baryumsalz schied sich beim Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit Chlorbaryumlösung in gelben, sehr dünnen, fast rechtwinkeligen Tafeln und Prismen aus; die lufttrockene Substanz verlor bei 130° 4 Mol. Krystallwasser.

0·2822 *g* verloren 0·0274 *g* Wasser und lieferten 0·0868 *g* Baryumslfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{10}NSO_4)_2Ba + 4H_2O$
H_2O	9·71	9·46
Ba	18·08	18·00

Silbersalz. Unter nur wenig veränderten Bedingungen erhält man beim Versetzen der neutralisirten Säurelösung mit Silbernitrat zwei verschiedene Silbersalze, von welchen das eine orangegelb gefärbte, rhombische Tafeln bildet, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, während das zweite, wasser-

freie, hell citrongelb gefärbte, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln bildet.

Ersteres bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur, aber schon bei circa 40° bildet sich unter sonst unveränderten Bedingungen das zweite; auch wandelt sich das eben auskrystallisirte orange Silbersalz nachträglich in das hellgelbe um, wenn es in der Mutterlauge kurze Zeit auf etwa 40—50° erwärmt wird.

Auffallenderweise aber verliert das erstere Salz, nachdem es einmal abgesaugt und lufttrocken ist, sein Krystallwasser über Schwefelsäure äusserst langsam und nur theilweise und erst beim Erwärmen auf 130° rasch und vollständig.

0·3144 *g* (orange) Ag-Salz verloren bei 130° 0·0270 *g* Wasser und lieferten 0·0813 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}NSO_4Ag + 2H_2O$
H_2O	8·59	8·57
Ag	25·86	25·71

0·2475 *g* (citrongelbes) Ag-Salz ergaben 0·0704 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $C_{13}H_{10}NSO_4Ag$
Ag.......	28·45	28·13

Ausser diesen Salzen habe ich noch das Kalisalz (sattgelbe, feine, perlmutterglänzende Blättchen), das Kalksalz (undeutliche Nadeln), das Magnesiumsalz (federartig gruppirte feine Nadeln) dargestellt, aber nicht analysirt.

Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung.

Die Spaltung

der Salhydranilidsulfosäure in alkalischer Lösung habe ich in zweierlei Weise durchgeführt und quantitativ verfolgt:

Einmal durch langes Kochen mit Überschuss von Barytwasser am Kühler, bis kein Anilin mehr überging.

Das Destillat von 20 *g* krystallisirter Säure, mit Salzsäure eingedampft, gab 8·3 *g* reines Anilinchlorhydrat; berechnet ist 8·77 *g*.

Im Rückstand wurde alles Baryum genau durch Schwefelsäure ausgefällt und das baryum- und schwefelsäurefreie Filtrat im Kohlensäurestrom eingedampft. Hiebei hinterblieb der Sulfosalicylaldehyd als äusserst saurer, blassgelber, nicht krystallisirender Syrup. Er wurde in Salze übergeführt, die später beschrieben sind.

Ein anderesmal habe ich die Spaltung mit reinem Natriumcarbonat bewirkt, und hiebei zeigte sich, dass genau 1 Mol. Na_2CO_3 nöthig ist, um 1 Mol. Salhydranilid vollständig zu zersetzen.

Durch Auffangen und Wägen des entweichenden Kohlendioxyds constatirte ich ferner, dass der entstehende Sulfosalicylaldehyd in das basische Salz $C_6H_5 \begin{cases} COH \\ ONa \\ SO_3Na \end{cases}$ übergeht, dass also die Hydroxylgruppe dieser Substanz die Fähigkeit besitzt Natriumcarbonat zu zerlegen.

Zu 3·0988 *g* krystallisirter Salhydranilidsulfosäure wurden in vier genau gewogenen Antheilen successive 1·1690 *g* reines Natriumcarbonat zugefügt und jedesmal die bei circa zweistündigem Kochen entwickelte Kohlensäure gewogen. Es wurde dreimal die aus dem jedesmal zugesetzten Natriumcarbonat berechnete Menge Kohlensäure auch zur Wägung gebracht, nur die letzte Partie entwickelte nicht alle aus ihr gewinnbare Kohlensäure. Aus der gefundenen Kohlensäuremenge, 0·4609 *g*, berechnet sich, dass 1·1103 *g* Natriumcarbonat verbraucht worden waren; das ist fast genau 1 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. Säure (berechnet 1·1133 *g*).

Die Abspaltung von Anilin war schon nachweisbar, als kaum der vierte Theil des Natriumcarbonates zugesetzt war, woraus sich ergibt, dass auch das oben beschriebene saure Natronsalz der Salhydranilidsulfosäure beim Kochen theilweise zerlegt wird.

Sulfosalicylaldehyd.

Die freie Säure ist, wie schon erwähnt, ein Syrup, dessen Analyse nicht viel aussagen konnte.

Die freie Sulfosalicylsäure wurde mit Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaction auf Methylorange versetzt und im Vacuum eingedunstet. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt das Natronsalz in Form von in kaltem Wasser recht leicht, in heissem äusserst löslichen, in Alkohol schwer löslichen, schönen, verfilzten Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das erste entweicht leicht im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, das zweite nicht, hingegen bei 125°.

0·3999 *g* verloren im Vacuum 0·0284 *g* und beim Trocknen bei 125° weiters 0·0270 *g* und lieferten 0·1091 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5SO_5Na+2H_2O$
Erstes H_2O	7·10	6·92
Zweites H_2O ...	6·75	6·92
Na	8·83	8·85

Auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur concentrirten Lösung des Natriumsalzes krystallisirt das neutrale Baryumsalz in schönen, zu Drusen gruppirten Nadeln. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und enthält ein Krystallwasser, das im Vacuum nicht, wohl aber bei 160° entweicht.

0·3841 *g* gaben 0·0127 *g* Wasser ab und lieferten 0·1605 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $(C_7H_5SO_5)_2Ba+H_2O$
H_2O	3·31	3·23
Ba	24·57	24·60

Auch ein basisches Baryumsalz wurde erhalten.

Es bildet sich, wenn die freie Säure mit Na_2CO_3 bis zur neutralen (Methylorange-) Reaction und dann noch mit der gleichen Menge versetzt und nach Austreiben der Kohlensäure mit Chlorbaryum gefällt wird. Auch durch Eintragen der Säure in überschüssiges Barytwasser bildet sich dieses in Wasser sehr schwer lösliche, undeutlich krystallisirte Salz, welches 3 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheint, wovon aber nur eines ohne Zersetzung bei 110° auszutreiben ist. Bei höherer Temperatur wird die Substanz chromgrün und zersetzt sich.

0·2269 *g* verloren bei 110° 0·0113 *g* Wasser und lieferten 0·1355 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4SO_5Ba+3H_2O$
Erstes H_2O ...	4·98	4·60
Ba	35·12	35·04

Das Silbersalz wurde durch vorsichtiges Eintragen von feuchtem Silberoxyd in die verdünnte Lösung der Säure und Verdunsten der Lösung im Vacuum nach sofortigem Filtriren erhalten und auch durch Wechselzersetzung des Natronsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet schmale, schief abgeschnittene Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich sind. Bei langem Stehen der Lösung, rasch beim Kochen wird Silber ausgeschieden, zum Theil als Spiegel. Das Silbersalz enthält kein Krystallwasser.

I. 0·6215 *g* lieferten 0·2165 *g* Silber.
II. 0·3226 *g* lieferten 0·1126 *g* Silber.
III. 0·4921 *g* gaben 0·4927 *g* Kohlensäure, 0·0711 *g* Wasser und 0·1729 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_5SO_5Ag$
	I.	II.	III.	
C........	—	—	27·31	27·18
H	—	—	1·61	1·62
Ag	34·83	34·90	35·13	34·95

Der Sulfosalicylaldehyd reagirt sehr leicht mit Phenylhydrazin. In Folge der sehr sauren Eigenschaften der entstehenden Hydrazonsulfosäure wird diese aber nicht im freien Zustande gewonnen.

Wird Sulfosalicylaldehyd mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Natriumacetat erwärmt, so fällt das Natronsalz der Hydrazonsulfosäure. Es krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in schlecht ausgebildeten Blättchen. Wird eine Lösung des Sulfosalicylaldehyds mit Salzsäure und Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol oder Wasser in sehr feinen, scharfen, zu korallenbaumartigen Gebilden angeordneten Nadeln krystallisirt. Auch dieser Körper ist nicht das Hydrazon selbst, sondern das Hydrazinsalz desselben. Der Schmelzpunkt ist 224—225°.

0·2420 *g* gaben 0·5057 *g* Kohlensäure und 0·1139 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_4S$
C	56·98	57·00
H	5·23	5·00

Zwecks Oxydation des Sulfosalicylaldehyds erhitzte ich eine Lösung desselben mit überschüssigem Silberoxyd mehrere Stunden auf dem Wasserbade.

Aus der hierauf filtrirten Lösung scheidet sich beim raschen Abkühlen die Sulfosalicylsäure zunächst als Gallerte ab, die sehr rasch zu einem Krystallpulver zerfällt.

Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes ergab den Gehalt eines Krystallwassers, welches im Exsiccator unvollkommen, rasch bei 105° entweicht.

I. 0·8643 *g* verloren 0·0360 *g* Wasser und lieferten 0·4110 *g* Silber.

II. 0·2996 *g* lieferten 0·2048 *g* Kohlensäure und 0·0412 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_4SO_6Ag_2+H_2O$
H_2O	4·16	—	4·00
Ag	47·55	—	48·00
C	—	18·64	18·67
H	—	1·53	1·33

Durch genaues Ausfällen einer Lösung des Silbersalzes mit Kochsalzlösung und Verdunsten erhielt ich das Natronsalz mit 3 Mol. Krystallwasser.

I. 0·3602 *g* verloren bei 180° 0·0629 *g* Wasser und lieferten 0·1614 *g* Natriumsulfat.

II. 0·2624 *g* lieferten 0·1179 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_4SO_6Na_2+3H_2O$
H_2O	17·46	—	17·09
Na	14·52	14·55	14·56

Durch Ausfällen der Silbersalzlösung mit Chlorbaryum wurde eine Lösung des Baryumsalzes erhalten, aus der sich beim Einengen schöne sechsseitige Säulen ausscheiden. Sie enthielten 3 Mol. Wasser.

0·3510 *g* des Baryumsalzes verloren bei 200° 0·0466 *g* Wasser und lieferten 0·2009 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4SO_6Ba+3H_2O$
H_2O	13·29	13·27
Ba	33·66	33·66

Durch genaues Ausfällen des Silbers mit Salzsäure und Kochen der filtrirten Lösung mit Bleicarbonat wurde das Bleisalz in gelblichen Warzen erhalten. Es enthält 2 Krystallwasser, von welchen $1^1/_2$ im Vacuum, der Rest bei 150° entweicht.

0·5560 *g* verloren im Vacuum 0·0322 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4SO_6Pb+2H_2O$
$1^1/_2$ H_2O ..	5·79	5·88

I. 0·4233 *g* verloren bei 150° 0·0335 *g* Wasser und lieferten 0·2797 *g* Bleisulfat.

II. 0·4994 *g* verloren bei 150° 0·0400 *g* Wasser und lieferten 0·3290 *g* Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_4SO_6Pb+2H_2O$
	I.	II.	
$2H_2O$	7·91	8·01	7·84
Pb	45·15	45·01	45·10

Durch den bei sämmtlichen vier Salzen stimmenden Krystallwassergehalt ist es nahezu sichergestellt, dass die Sulfosalicylsäure aus Sulfosalicylaldehyd identisch ist mit der Sulfosalicylsäure, welche durch Sulfuriren der Salicylsäure von verschiedenen Autoren erhalten wurde.

Mendius[1] erhielt dieselbe durch Einwirkung von Anhydriddämpfen auf Salicylsäure;

Remsen[2] durch Sulfuriren von Salicylsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure;

Pisanello[3] durch Erwärmen von Salicylsäure mit Chlorsulfonsäure.

Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, habe ich den Methylester und den Äthylester dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Jodmethyl, beziehungsweise Jodäthyl auf das Silbersalz erstens der durch Oxydation meines Sulfosalicylaldehyds erhaltenen Sulfosalicylsäure, zweitens der durch Sulfuriren der Salicylsäure gewonnenen Sulfosalicylsäure.

---

[1] Annalen, Bd. 103, S. 45.

[2] Annalen, Bd. 179, S. 107.

[3] Gazz. chimica ital., Bd. 18, S. 347.

Die Schmelzpunkte der so erhaltenen Methylester waren gleich, 64·5—65°. Eine Mischung derselben zeigte den unveränderten Schmelzpunkt.[1] Der Methylester bildet lange, feine, leicht in Alkohol lösliche Nadeln.

Der Schmelzpunkt der in gleicher Weise erhaltenen Äthylester war erstens 62—62·5°, zweitens 62°. Eine Mischung derselben schmolz bei 62°. Der Äthylester bildet scharfe Spiesse vom Verhalten des Methylesters gegen Alkohol.

Mendius gibt für den Äthylester den Schmelzpunkt 56° an, sein Präparat war aber zweifellos unrein.

Demnach ist die Sulfosalicylsäure aus Sulfosalicylaldehyd identisch mit der bekannten.

Die Stellung, welche die Sulfogruppe einnimmt, konnte weder von Mendius, noch von Remsen ermittelt werden.

Ebenso wenig wie Remsen gelang es mir durch Verschmelzen mit Kali eine Dioxybenzoësäure zu erhalten.

Auch der Versuch, durch Behandeln mit Ammonformiat die Sulfogruppe durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, missglückte.

Da aber die Sulfosalicylsäure, wie ich durch Kuppelungsversuche mit Lösungen von diazotirtem Benzidin und diazotirter Sulfanilsäure eruirte, die Fähigkeit, hiebei Azofarbstoffe zu bilden, nicht besitzt, so ist es wohl sicher, dass die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist. Demgemäss ist die Stellung der Gruppen der Sulfosalicylsäure $COOH : OH : SO_3H$, 1:2:5, und dasselbe gilt natürlich vom Sulfosalicylaldehyd und der Salhydranilidsulfosäure.

---

[1] Dieses wohl zweifellos auch von anderen Chemikern benützte einfache Hilfsmittel zur Identificirung zweier Substanzen ist meines Wissens nirgends erwähnt. Es wird immer dann entscheiden, wenn die beiden Substanzen keine isomorphen Mischungen geben. Das Herabgehen des Schmelzpunktes beträgt bei Nichtidentität oft über 30°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

10*

VII. SITZUNG VOM 4. MÄRZ 1897.

Erschienen Monatshefte für Chemie, Bd. 17, Heft X (December 1896) mit Register des Bandes.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 19. Februar erfolgte Ableben ihres ausländischen Ehrenmitgliedes Herrn Prof. Dr. Karl Weierstrass zu Berlin erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide an diesem Verluste durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Herr C. L. Griesbach, Director der Geological Survey of India, d. Z. in Capstadt, spricht den Dank aus für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede.

Herr Dr. Rudolf Popper in Wien dankt für die ihm zur Anschaffung eines Apparates für seine Untersuchungen über den Einfluss des geänderten Luftdruckes auf die Blutbeschaffenheit etc. gewährte Subvention.

Herr Prof. Ferdinand Ulzer übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Heinrich Seidel ausgeführte Arbeit aus dem Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien: »Über Milchsäure«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über den Hirndruck, die Bewegung der Cerebrospinaflüssigkeit im Schädel und den Druck im Gehirn«, von Prof. Dr. Albert Adamkiewicz in Wien.
2. »Über Flächen mit Liouville'schem Bogenelement«, von Prof. Emil Waelsch in Brünn.

3. »Grundbegriffe der Mediationsrechnung«, von Herrn Franz Malý in Wien.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. Edm. v. Mojsisovics legt Namens der Erdbeben-Commission einen Bericht über das Erdbeben vom 5. Jänner 1897 im südlichen Böhmerwalde von dem c. M. Herrn Prof. Dr. F. Becke in Prag vor, welcher das dritte Stück der »Mittheilungen der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften« bildet.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Prof. Ign. Klemenčič in Innsbruck: »Über magnetische Nachwirkung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Leopold Kohn: »Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds« (II. Mittheilung).

Über Milchsäure

von

Ferdinand Ulzer und **Heinrich Seidel.**

Aus dem Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

Bei dem Versuche, den Gehalt einer indirect von der Firma Merck in Darmstadt als chemisch rein bezogenen Milchsäure an Milchsäure (α-Oxypropionsäure) auf titrimetrischem Wege unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zu ermitteln, zeigte sich, dass der Ätzkaliverbrauch bei Titration einer gewogenen Menge der in Wasser gelösten Substanz in der Kälte im Mittel aus zwei Bestimmungen nur einem Milchsäuregehalte von 74·05% entsprach. Nach einem zweiten Versuche, bei welchem eine gewogene Menge derselben Milchsäure in wässeriger Lösung erst mit einem Überschusse titrirter Kalilauge einige Zeit lang gekocht, und dann der Ätzkaliüberschuss mit titrirter Salzsäure rücktitrirt wurde, ergab sich im Mittel aus zwei Bestimmungen auffallender Weise der Milchsäuregehalt zu 89·50%, also weitaus höher, als bei directer Titration in der Kälte.

Um den richtigen Milchsäuregehalt der Probe zu erfahren, wurde eine gewichtsanalytische Bestimmung der Milchsäure nach dem Verfahren von R. Palm[1] versucht.

Nach dem erwähnten Verfahren soll die Milchsäure mit Bleiessig und alkoholischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet und als $3\,PbO.2\,C_3H_6O_3$ gewogen werden.

---

[1] G. Vortmann, Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1891, siehe auch Fres. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1888, XVII, 323.

Wir erhielten nach dieser Methode trotz genauer Einhaltung der Vorschrift derart widersprechende Resultate, dass das Palm'sche Verfahren unseres Erachtens nach als unbrauchbar zu bezeichnen ist.

Nachdem eine Anzahl von Versuchen, andere unlösliche Lactate von constanter Zusammensetzung zu erhalten, fehlschlugen, wurde die Milchsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, ähnlich dem Benedikt-Zsigmondy'schen Verfahren der Glycerinbestimmung[1] oxydirt, und die bei der Oxydation resultirende Oxalsäure einerseits als Calciumoxalat, andererseits durch Titration mit Permanganatlösung quantitativ bestimmt, und nach der folgenden Vorschrift gearbeitet:

Circa 1 *g* Milchsäure wird in 100 cm^3 Wasser gelöst, mit einer 3 *g* festes Ätzkali enthaltenden, concentrirten, wässerigen Lösung versetzt, und eine fünfprocentige Lösung von Kaliumpermanganat unter fortwährendem Durchschütteln zufliessen gelassen, bis die Flüssigkeit nicht mehr eine grüne, sondern eine blauschwarze Färbung annimmt, welche nicht mehr verschwindet.

Hierauf wird zum Kochen erhitzt, wobei die blauschwarze Färbung erhalten bleiben muss, und Ausfällung von Manganhyperoxyd eintritt. Nachdem man die Flüssigkeit abkühlen gelassen hat, wird so lange eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder schwefliger Säure[2] zugesetzt, bis die über dem Niederschlage von Manganhyperoxyd stehende Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und dann noch einmal aufgekocht.

Der Niederschlag wird abfiltrit und mit siedendem Wasser gewaschen. Im Filtrate wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Oxalsäure mit einer Lösung von Calciumacetat gefällt, und der Niederschlag nach dem Glühen mit titrirter Salzsäure abtitrirt.

---

[1] Chem. Zeitung, 9, 975.

[2] Es sei bemerkt, dass die Flüssigkeit durch den Zusatz der schwefeligen Säure nicht sauer werden darf, und dass bei Benützung von schwefeliger Säure als Reductionsmittel für den Permanganatüberschuss bei einer gewichtsanalytischen Bestimmung der Oxalsäure durch Glühen des Kalksalzes leicht etwas zu hohe Resultate erhalten werden, weil der Niederschlag von Calciumoxalat oft Calciumsulfat enthält.



Anstatt die Oxalsäure in schwach essigsaurer Lösung mit einer Lösung von Calciumacetat oder Chlorcalcium auszufällen, kann man dieselbe auch nach starkem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit titrirter Kaliumpermanganatlösung abtitriren.

Dieses Verfahren hat sich als einfacher und zweckentsprechender wie das Fällungsverfahren erwiesen und sehr gut untereinander übereinstimmende Resultate ergeben.

Die erst erwähnte reine Milchsäure ergab nach der vorstehend beschriebenen Methode analysirt im Mittel aus drei auf 0·3 Procente übereinstimmenden Bestimmungen eine Oxalsäuremenge, welche der Oxydationsgleichung:

$$C_3H_6O_3 + 5\,O = CO_2 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$$

entsprechend einem Milchsäuregehalte der Probe von 90·13% gleichkommt.

Dieses Resultat stimmt aber mit der titrimetrischen Bestimmung der Milchsäure nach Art der Ermittlung der »Verseifungszahl« (d. h. durch Kochen mit einem Ätzkaliüberschuss und Rücktitriren des Überschusses) recht gut überein.

Die eben angeführten Resultate lassen sich jedoch mit dem Eingangs erwähnten, durch directe Titration mit Ätzkali in der Kälte erhaltenen Resultate von 74·05% Milchsäure nur dadurch in Einklang bringen, dass ein Theil der Milchsäure in der vorliegenden Probe in Form von lactonartigen Anhydriden zugegen ist, eine Annahme, welche durch die Constitution der Milchsäure und durch die Eigenschaften derselben leicht erklärlich ist.

Eine technische, braun gefärbte Probe von Milchsäure, welche für Färbereizwecke Verwendung fand, ergab bei directer Titration mit Ätzkali in der Kälte im Mittel aus drei Bestimmungen einen Milchsäuregehalt von 48·98%, während sich der Gehalt an Milchsäure bei Titration nach Art der Bestimmung der »Verseifungszahl« zu 80·29% und derjenige nach der Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat zu 81·33% ergab.

Das bei der technischen Milchsäure nach der Oxydationsmethode erhaltene, etwas höhere Resultat lässt sich durch die Gegenwart von Verunreinigungen, welche bei der Oxydation

gleichfalls eine ganz geringe Menge Oxalsäure lieferten, erklären.

Es sei noch erwähnt, dass die Titration dieser Probe mit Ätzkali nach Art der Bestimmung der »Verseifungszahl« nur sehr schwer und in sehr verdünnter Lösung bei Benützung von Phenolphtaleïn als Indicator ausgeführt werden konnte, da sich die Lösung braun färbte. Etwas geeigneter erwies sich Alkaliblau als Indicator.

Die nach der Oxydationsmethode erhaltenen Resultate sind immerhin so gut übereinstimmend, dass das Verfahren als geeignet zur Bestimmung von Milchsäure und ihren Anhydriden in Handelsproben bezeichnet werden kann, falls neben diesen Körpern nicht Substanzen zugegen sind, welche bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gleichfalls Oxalsäure liefern.

Mit der weiteren Untersuchung der technischen Milchsäure sind wir noch beschäftigt.

Über zwei Modificationen des Mononitroso-orcins

von

Dr. F. Henrich.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1897.)

Das Mononitrosoorcin beschreibt zuerst Ch. Kraemer[1] in seiner Arbeit »Über Phenolfarbstoffe«. Zur Darstellung desselben dampfte er moleculare Lösungen von Orcin und Ätznatron zur Syrupconsistenz ein, liess erkalten und mischte nun allmälig die entsprechende Menge Amylnitrit unter Umrühren zu. Die Heftigkeit der sofort eintretenden Reaction wurde durch Zugeben von Quarzsand gemildert. Die Reaction ist nach Kraemer's Angabe dann zu Ende, wenn eine in Wasser gelöste Probe der Reactionsmasse mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag gibt. Nach der weiteren Beschreibung, welche dieser Forscher von dem so gewonnenen Nitrosoorcin gibt, besteht dasselbe aus »kleinen dunkelrothen Prismen, welche, ohne zu schmelzen, bei 110° sich schwarz färben«. R. Nietzki und H. Maekler[2] stellten später das Nitrosoorcin von Neuem dar. Sie hatten die Erfahrung gemacht, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit auf eine alkoholische Lösung von Resorzin und Ätznatron jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden werden muss und arbeiteten deshalb bei der Darstellung des Nitrosoorcins nach derselben Methode stets »unter Eiskühlung«. Das bei der Reaction entstehende Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert, wobei wahrscheinlich auch

---

[1] Ber. *17*, 1875 (1884).

[2] Ber. *23*, 723 (1890).

mit Eis gekühlt wurde. So erhielten Nietzki-Maekler das Mononitrosoorcin »in Form von gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen«.

Ich habe den zuletzt erwähnten Versuch wiederholt und fand, dass beim Ansäuern einer wässerigen Nitrosoorcinsalzlösung bei Zimmertemperatur zuerst eine orangefarbige Fällung entsteht, welche voluminös ist und für kurze Zeit der Flüssigkeit eine breiartige Consistenz verleiht. Nach einiger Zeit hatte sich dieser orangegelbe voluminöse Niederschlag in einen rein gelben, körnigen verwandelt, welcher den Boden des Becherglases bedeckt und über welchem sich die klare, schwach gefärbte Mutterlauge befindet. Wenn man eine Probe der orangefarbigen Masse unter dem Mikroskope betrachtet, so erweist sie sich als ein Gemisch von rothen, büschelförmig aggregirten Nädelchen mit derben gelben Krystallen. Nach kurzer Zeit sind indessen die rothen Nadeln gänzlich verschwunden, und an ihrer Stelle befinden sich die gelben Krystalle. Es ist mir gelungen, auch die rothen Krystalle fast ausschliesslich darzustellen, und zwar so, dass sie sich längere Zeit unverändert aufbewahren lassen.[1] Sie entstehen, wenn man die siedend heisse Lösung des Salzes mit eben solcher verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Pulver der rothen Substanz färbt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 110° schwarz, wie dies Kraemer l. c. angegeben hat, wenn die Verbindung sehr unrein ist. Im Zustande grösserer Reinheit ändert sie aber bei dieser Temperatur (manchmal auch schon früher) ihre rothe Farbe augenfällig in gelb um und verhält sich dann wie das Pulver der gelben Substanz, von welcher Nietzki-Maekler l. c. angeben, dass sie bei 157° unter Verpuffung schmelze.

Die von Kraemer und Nietzki-Maekler ausgeführten Analysen, welche ich bei beiden Substanzen wiederholt habe, stimmen sowohl beim rothen, als auch beim gelben Körper auf die Formel des Mononitrosoorcins $C_7H_7O_2NO$. Die Moleculargewichtsbestimmung der zwei Modificationen wurde nach der

---

[1] Ber. *29*, 989 (1896).

Beckmann'schen Siedepunktsmethode ausgeführt und ergab für jede die einfache Moleculargrösse. Die gelbe Verbindung, welche nach einer von Herrn Prof. C. Doelter freundlichst ausgeführten krystallographischen Untersuchung optisch einaxig, wahrscheinlich tetragonal ist, habe ich α-Mononitrosoorcin genannt. Die rothen Krystalle sind monoklin, stark dichroitisch und werden in Zukunft als β-Mononitrosoorcin angesprochen. Diese zwei Modificationen lassen bis jetzt nur physikalische und keine chemischen Verschiedenheiten erkennen. Die rothe Substanz ist durchwegs leichter löslich als die gelbe und hat den Charakter einer labilen Verbindung.

Sowohl α- als β-Mononitrosoorcin gehen durch Salpetersäure in ein- und dasselbe Dinitroorcin über und geben bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das gleiche Chlorhydrat des Amidoorcins. Dadurch ist bewiesen, dass in beiden Körpern die Stellung der Substituenten des Benzolkernes die gleiche ist. Schon früher ist dem Mononitrosoorcin die Formel eines Oxytoluchinonoxims

```
            O
            ‖
        H  / \  H
          ‖   ‖
   CH3 —  ‖   ‖ — OH
           \ /
            |
          N—OH
```

gegeben worden, und mit derselben stehen alle Reactionen in bestem Einklange.

Drei Arten der Erklärung boten sich für diese Isomerie, nämlich:

1. Dimorphie,
2. Stereoisomerie,
3. Tautomerie.

Von der Dimorphie möchte ich so lange absehen, als sich auf andere Art eine Erklärung der beiden Verbindungen einwandfrei geben lässt.

Zuerst dachte ich an Stereoisomerie. Geht man von der Ansicht von Hantzsch und Werner aus, dass die drei Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, sondern

etwa die Richtung dreier Kanten eines Tetraëders haben, in deren Schnittpunkte sich das Stickstoffatom befindet, so sind im Sinne dieser Theorie zwei Isomeren sehr wohl denkbar. Zwei Valenzen der Oximidogruppe sind an das Kohlenstoffatom des Benzolkernes gebunden, und nun kann die dritte, mit der Hydroxylgruppe gesättigte Valenz bei dem einen Isomeren nach der Methyl-, bei der anderen nach der Hydroxylgruppe gerichtet sein, wie dies durch die folgenden zwei Formelbilder veranschaulicht wird:

O, H, H, CH_3—, —OH, HO—N — O, H, H, CH_3—, —OH, N—OH.

Eine Verbindung der letzteren Formel müsste leichter Wasser abspalten können als eine der ersteren.

Stereoisomere Chinonoxime hat nun vor zwei Jahren F. Kehrmann[1] in einigen Abhandlungen zuerst beschrieben. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmen diese Körper mit den meinigen nur wenig überein, in chemischer Hinsicht sind dieselben noch zu wenig untersucht, um einen eingehenden Vergleich zu ermöglichen. Kehrmann stellt eine ausführliche Abhandlung in Aussicht. Wären α- und β-Mononitrosoorcin im Sinne obiger Formeln isomer, so hätte man nach Analogie mit anderen stereoisomeren Oximen erwarten können, dass sich stereoisomere Derivate darstellen lassen würden. Es haben solche indessen bis jetzt nicht gewonnen werden können. Die Darstellung der Diacetyl-, Dibenzoyl- und Dimethylderivate wurde mehrfach variirt und sowohl von der einen als auch von der anderen Modification ausgegangen, aber es entstanden diese Derivate immer nur in einer Form. Diese Thatsachen veranlassten mich, die früher geäusserte Ansicht,[2] dass Stereoisomerie der Grund der Verschiedenheit

---

[1] Ber. *27*, 217 (1894); *28*, 340, 1547 (1895), s. a. Lieb. Ann. *279*, 27.

[2] Ber. *29*, 989.



der α- und β-Modification ist, aufzugeben. Bei der Annahme einer später zu besprechenden Tautomerie erklären sich ausserdem die Reactionen dieser Verbindungen sehr gut.

Was nun die Erklärung der vorliegenden Isomerie durch Tautomerie anbetrifft, so kann man die Annahme, dass die eine Modification des Mononitrosoorcins eine wirkliche Nitrosoverbindung, d. h. ein Körper mit einer NO-Gruppe, die andere aber ein Isonitrosoderivat, d. i. ein Chinonoxim sei, ohneweiters zurückweisen. Weder α- noch β-Nitrosoorcin haben die geringste Ähnlichkeit mit den wahren Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe, von denen ja mehrere bekannt sind. Beide müssen vielmehr als Isonitrosoverbindungen angesehen werden. Nun haben F. Kehrmann und M. Hertz[1] vor kurzer Zeit zwei Oxime des Oxynaphtochinonimides beschrieben, welche dem α- und β-Mononitrosoorcin in mancher Hinsicht ähnlich zu sein scheinen. Sie stellen für ihre Körper die Formeln

NOH (=) —OH ... =NH und NOH (=) =O ... —NH_2

auf und glauben, dass die Isomerie der zwei Nitrosoorcine »vorläufig wohl ebenfalls am einfachsten durch die Annahme einer Desmotropie entsprechend den beiden Formeln«

NOH (=), CH_3, —OH, =O und NOH (=), CH_3, =O, —OH

erklärt werden. Nach dem gegenwärtigen Stande meiner Untersuchung kann ich diese Ansicht nicht theilen. Nach diesen zwei Formeln müssten sich zwei verschiedene Diacetyl-, Dimethyl- etc.

---

[1] Ber. *29*, 1415 (1896).

Derivate darstellen lassen, was aber nicht gelang. Folgenden Versuch führe ich an. Je 1 *g* rothes und gelbes Mononitrosoorcin wurden durch Siebe gleicher Maschengrösse gebeutelt und mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen. Es war keine Einwirkung — auch keine umlagernde — zu bemerken. Die Temperatur der Reactionsmassen war auf +2° gebracht worden, als zu jeder ein gleich grosser Tropfen concentrirte Schwefelsäure gegeben wurde. In beiden Fällen trat nunmehr allmälig Lösung ein, und zwar mit gleicher Geschwindigkeit. Kurze Zeit nach vollkommener Lösung begann bei beiden Versuchen fast gleichzeitig die Ausscheidung gelber Krystalle des Diacetylderivates, welche sofort mikroskopisch untersucht und als vollkommen identisch befunden wurden. Auch der Schmelzpunkt war bei beiden Präparaten 115—117°. Inzwischen hatte sich die Ausscheidung in den zwei Reactionsmassen gleichartig vermehrt, und eine nochmalige eingehende Untersuchung ergab die völlige Identität der erhaltenen Producte. Ich bin der Ansicht, dass auf irgend eine Weise doch wenigstens ein Gemisch zweier verschiedener Diacetylderivate hätten erhalten werden müssen, wenn die Interpretation von Kehrmann und Hertz richtig wäre. Ein strenger Beweis für die Unrichtigkeit derselben ist durch meine Versuche allerdings nicht erbracht, aber sie erscheint wenig wahrscheinlich.

Sodann bemerke ich, dass beim α- und β-Mononitrosoorcin ein Unterschied in der Löslichkeit in Alkali nicht constatirt werden konnte. Gleiche Gewichtsmengen beider Modificationen, welche durch Siebe gleicher Maschengrösse gebeutelt waren, lösten sich in $^1/_1$, $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normaler, kalter, verdünnter Natronlauge mit gleicher Geschwindigkeit auf. Es war dies beim Nitrosoorcin zu erwarten. Das Orcin ist ein schwach saurer Körper und wird erst durch den Eintritt einer Nitrosogruppe zu einer verhältnissmässig starken Säure. Die Natronlauge wirkt nun jedenfalls zuerst auf die Isonitrosogruppe salzbildend und somit lösend ein. Dadurch wird sich der zeitliche Verlauf der Einwirkung des Alkalis auf die in *o*- oder *p*-Stelle befindliche Hydroxylgruppe dem Auge entziehen.

Es ist indessen beim α- und β-Mononitrosoorcin noch eine andere Art von Tautomerie denkbar, welche die bisher

beobachteten Reactionen recht befriedigend erklärt. Zur Ableitung derselben wollen wir den Verlauf der Nitrosierung des Orcins näher betrachten.

Tritt eine Isonitrosogruppe in das Orcin ein, so setzt sie sich in *p*-Stellung zur ersten Hydroxylgruppe fest. Nun hat aber das Orcin (Resorcin und ähnlich constituirte Körper verhalten sich analog) die Fähigkeit, noch eine zweite Isonitrosogruppe aufzunehmen. Diese zweite Gruppe tritt aber nicht mehr in *p*-Stellung zum zweiten Hydroxyl, sondern, wie v. Kostanecky[1] sehr überzeugend nachgewiesen hat, an dasjenige Kohlenstoffatom, welches zwischen den beiden mit Sauerstoff verbundenen Atomen sitzt. Das Dinitrosoorcin hatte man bisher durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Orcin erhalten. Ich fand, dass es auch aus Orcin mit zwei Molekülen Amylnitrit und Kali, sowie aus Mononitrosoorcin und je einem Moleküle dieser beiden Ingredienzien in Form seines Kaliumsalzes erhalten werden kann. Die Constitution des Dinitrosoorcins ist von v. Kostanecky durch die Darstellung des Toluchinontetroxims sicher bewiesen. Die successive Nitrosirung des Orcins lässt sich nur durch die schon seit längerer Zeit gemachte Annahme erklären, dass das Orcinmolekül in verschiedenen tautomeren Zuständen existirt. Man kann den Verlauf der Nitrosirung nun wie folgt darstellen:

H; CH_3—; —OH; H; H; OH → NO—H; CH_3—; —OH; H; H; O

I.

Umlagerung in

NOH; CH_3—; =O; H; H_2; O → NOH; CH_3—; =O; H; =N.OH.; O

II.

[1] Ber. *20*, 3133.

Wird nun die Form I fixirt, indem man die Hydroxylgruppe in eine Methoxylgruppe überführt, so kann die Bildung eines Diisonitrosoderivates nicht mehr erfolgen, was den Thatsachen, welche im experimentellen Theile beschrieben sind, entspricht. Es ist also sehr wohl möglich, dass das Mononitrosoorcin in zwei tautomeren Modificationen vorkommt, welche durch die Formeln I und II dargestellt werden. Die Tautomerie ist hier durch den labilen Charakter der Gruppe —C(OH)=CH— bedingt, welche sich leicht in die Ketoform —CO—CH_2— umlagert, wie das in neuerer Zeit besonders durch die Untersuchungen von Claisen und Wislicenus über Oxymethylenverbindungen nachgewiesen worden ist. Nimmt man nun an, dass das α- und β-Mononitrosoorcin im Sinne der Formeln I und II tautomer sind, so erklären sich auch folgende auffallende Thatsachen. Monositrosoorcin gibt nur ein Monokaliumsalz, auch wenn man es mit einem grossen Überschusse von Kaliumalkoholat oder Kalilauge behandelt. Es ist mir auf keine Weise gelungen, ein Dikaliumsalz zu isoliren, wie es doch nach Formel I zu erwarten wäre. Dennoch scheint ein Dikaliumsalz in alkalischer Lösung zu existiren. Darauf deutet die veränderte moleculare Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung von Nitrosoorcinkalium oder -natrium, welche ein Äquivalent überschüssiges Kali enthält, im Vergleich zu der Summe der molecularen Leitfähigkeiten der entsprechenden Nitrosoorcinsalz- und Alkalilösungen. Mit diesen Formeln stehen auch die experimentellen Befunde in Einklang, dass sich nur ein Diacetyl-, Dibenzoyl- und Dimethylnitrosoorcin, trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen, darstellen liessen. Bei diesen Körpern ist die Form I fixirt und in Folge dessen der Umlagerung in Form II unmöglich. Allerdings könnte man tautomere Monoalkyl- oder Monoacetylderivate, bei denen der Oxalkyl- oder Essigsäurerest am Stickstoffatom sitzt, erwarten. Diese Derivate sind leicht zersetzlich oder nicht leicht in gut krystallisirter Form zu erhalten. Bei dem Monoacetylderivat wurde ein Gemisch von rothen und gelben Krystallen erhalten, es hat sich aber bis jetzt, trotz mehrfacher Versuche, noch nicht feststellen lassen, ob wirklich zwei isomere Monoacetylderivate oder ein Gemisch von Mono-

acetylderivat und rothem Nitrosoorcin vorlag. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf α- und β-Mononitrosoorcin wurden Producte von sehr unerfreulichen Eigenschaften erhalten, und es war bis jetzt noch nicht möglich, einen Unterschied im Verhalten der beiden Modificationen zu beobachten. Die Versuche sollen indessen noch variirt und auf Semikarbazid ausgedehnt werden. Auch gegen Eisenchlorid verhalten sich beide Modificationen vollkommen gleich. Durch die Reactionsfähigkeit der Oximidogruppe werden, wie es scheint, die Reactionen der labilen Gruppen —C(OH)=CH— und —CO—CH— bei den beiden Mononitrosoorcinen verdeckt.

Ich nehme deswegen vorläufig an, dass das α- und β-Mononitrosoorcin im Sinne folgender Formeln tautomer sind:

NOH, CH_3—, —OH, H, H, O

Enolform.

NOH, CH_2, =O, H, H_3, O

Ketoform.

Die weitere Untersuchung der Körper muss lehren, ob sich diese Interpretation halten lässt.

Experimenteller Theil.

Mononitrosoorcinkalium.

12 *g* krystallisirtes Orcin $C_7H_8O_2 + H_2O$ (1 Mol.) werden in einem Becherglase in 40 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 *g* gepulvertem Ätzkali (entsprechend 1 Mol. KOH) in möglichst wenig absolutem Alkohol vermischt. Man kühlt mit Eiswasser ab und setzt nach einiger Zeit 12 *g* frisch destillirtes Amylnitrit (etwas mehr als 1 Mol.) auf einmal zu. Nachdem tüchtig umgerührt worden ist, überlässt man die Reactionsflüssigkeit sich selbst. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden Complexe kleiner Krystalle aus, welche sich rasch

vermehren. Im Laufe einer halben Stunde ist die Reactionsmasse so erstarrt, dass man das Becherglas umdrehen kann, ohne ein Herausfliessen befürchten zu müssen. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen in der Kälte wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Nitrosoorcinkalium krystallisirt man zur Reinigung zweckmässig noch einmal aus der 15—20fachen Menge verdünnten Alkohols (1 Theil Alkohol auf 1 Theil Wasser) um und erhält schöne hellorange Blättchen, welche in der achtfachen Menge Wasser löslich sind. Dieselben sehen unter dem Mikroskope ganz einheitlich aus. Aus 12 *g* krystallisirtem Orcin entstanden 15·5 *g* Rohproduct, während sich 16·2 *g* berechnen.

0·2904 *g* Nitrosoorcinkalium gaben 0·1329 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K........	20·46	20·57

Die wässerige Lösung dieses Kaliumsalzes gibt mit Metallsalzlösungen gefärbte Niederschläge.

Mit Eisenvitriollösung entstand eine körnige dunkelgrüne Fällung, mit Eisenchloridlösung ein flockiger braungelber Niederschlag, während Nickelsulfatlösung ein dunkelrothbraunes flockiges Salz und Kobaltsulfat einen hochrothen körnigen Körper erzeugte. Quecksilberchlorid fällte mattdunkelorange, Kupferacetat gab einen grossflockigen kastanienbraunen Niederschlag, und mit Silbernitrat wurde eine hellorange körnige Masse erhalten.

Die Analyse des Mononitrosoorcinsilbers stimmte auf die Formel $C_7H_6NO_3Ag$.

0·2195 *g* Substanz lieferten 0·1119 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag.......	39·39	38·37

Das Nitrosoorcinnatrium kann entweder aus Nitrosoorcin und Natriumalkoholat oder so erhalten werden, dass man auf Orcin Ätznatron und Amylnitrit in der oben beschriebenen Weise einwirken lässt. Man krystallisirt es am besten aus stark verdünntem Alkohol oder Wasser um. Es scheidet sich in hochrothen Kryställchen aus.

0·2522 *g* Substanz lieferten 0·0993 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6NO_3Na$	Gefunden
Na	13·16	12·77

Ein Dikaliumsalz des Nitrosoorcins wäre nach allen Formeln, welche ausser der Oximidogruppe eine Phenolhydroxylgruppe enthalten, zu erwarten gewesen. Gleichwohl liess sich ein Dikaliumsalz nicht in festem Zustande isoliren. Als ich auf 1 Mol. Orcin 1 Mol. Amylnitrit und 2 Mol. Ätzkali einwirken liess, schied sich nur das oben beschriebene Kaliumsalz aus. Weder durch Einwirkung gesättigter wässeriger Kalilauge oder von Kaliumalkoholatlösung auf Nitrosoorcinkalium, noch durch Vermischen derselben Lösungen in grossem Überschusse mit einer Lösung von Nitrosoorcin in Alkohol, war ein Dikaliumsalz darzustellen. Die Analyse aller entstehenden Producte stimmte auf das Monokaliumsalz.

In wässeriger Lösung scheint aber doch ein Dialkalisalz zu existiren, wie ich durch die Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit eines Gemisches von gleichen Theilen $^1/_{16}$ normales Nitrosoorcinalkalisalz und $^1/_{13}$ normaler Alkalilauge fand. Ich bin hierbei einem Rathschlage des Herrn Dr. Th. Paul in Leipzig gefolgt, für welchen ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche.

Würden Ätzkali oder Ätznatron nicht mehr salzbildend auf Nitrosoorcinkalium oder -Natrium einwirken, so müsste eine Mischung äquimolecularer Mengen beider — genügende Verdünnung vorausgesetzt — eine Leitfähigkeit besitzen, welche ganz oder nahezu gleich der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen ist. In einer solchen Mischung wären zum

Beispiel Ionen von Natrium und Hydroxyl einerseits, sowie von Natrium und dem Nitrosoorcinreste anderseits anzunehmen. Fände aber Salzbildung statt, hätte also der Nitrosoorcinrest noch ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, so würden sich ausser den genannten Ionen im Anfange noch Wasserstoffionen in der Nitrosoorcinkaliumlösung befinden. Die Salzbildung fände dann im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius so statt, dass sich die Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen zu Molekülen von Wasser vereinigen. Es würden also diese Ionen, welche in den einzelnen Lösungen noch vorhanden waren, der Mischung entzogen werden. Da nun nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation nur die Ionen es sind, welche die Leitung der Elektricität bedingen, so müsste im Falle, dass Salzbildung stattfindet, die Leitfähigkeit der Mischung wesentlich von der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen abweichen. Dies ist in der That der Fall. Ich stellte mir bei einem ersten, noch in Leipzig ausgeführten Versuche eine Lösung von $^1/_{16}$ normalem Nitrosoorcinkalium und eine solche von $^1/_{16}$ normalem Ätzkali dar. Je 10 *cm*^{3} dieser Lösungen wurden mit 10 *cm*^{3} Wasser verdünnt, und die moleculare Leitfähigkeit in mehreren Verdünnungen bestimmt. In der Columne I der folgenden Tabelle befinden sich die molecularen Leitfähigkeiten des Nitrosoorcinkaliums, in der Columne II diejenigen des Kaliumhydroxydes. Die Columne III enthält die Werthe der Leitfähigkeit der Mischung von $^1/_{16}$ normalem Nitrosoorcinkalium (10 *cm*^{3}) und $^1/_{16}$ normalem Ätzkali (10 *cm*^{3}) in denselben Verdünnungen.

μ_v	I	II	I+II	III	I+II—III
μ_{32}	88·53	236·6	325·1	250·74	74·4
μ_{64}	91·34	236·1	327·4	275·14	52·3
μ_{128}	93·14	232·9	326·0	293·32	32·7

Man sieht, dass eine bedeutende Differenz zwischen der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen und der Mischung, besonders im Anfang vorhanden ist. Die hier

verwendete Kalilauge war indessen nicht chemisch rein, und deshalb wiederholte ich die Versuche im hiesigen Institute mit dem Nitrosoorcinnatrium und chemisch reiner Natronlauge. Letztere wurde nach der Methode von Th. Paul[1] durch Auflösen von Natrium in kohlensäurefreiem Wasser dargestellt. Columne I enthält wieder die molecularen Leitfähigkeiten von Nitrosoorcinnatrium, Columne II diejenigen der Natronlauge und Columne III die entsprechenden der Mischung ($^1/_{16}$ normales Natriumsalz + $^1/_{16}$ normale Natronlauge).

μ_v	I	II	I+II	III	I+II—III
μ_{32}	67·26	214·8	282·2	207·6	74·6
μ_{64}	69·67	211·1	280·8	225·0	55·8
μ_{128}	71·70	202·2	273·9	233·8	40·1
μ_{256}	73·54	189·0	262·5	232·6	29·9

Die Abnahme der Differenz I+II—III liesse sich vielleicht so erklären, dass mit steigender Verdünnung das Dialkalisalz wieder unter Rückbildung von Alkalihydroxyd zerlegt wird, wie dies in ähnlicher Weise bei phosphorsauren Alkalien beobachtet wurde. Um zu sehen, wie die Verhältnisse bei einer Mischung von Natronlauge mit einem Körper, welcher kein ersetzbares Wasserstoffatom mehr besitzt, liegen, habe ich zuerst Lösungen von $^1/_{16}$ normalem Natriumacetat und $^1/_{16}$ normaler Natronlauge einzeln und dann in Mischung untersucht.

μ_v	Natrium-acetatlösung I	Natron-lauge II	I+II	Mischung III	I+II—III
μ_{32}	75·63	214·8	290·4	277·0	13·4
μ_{64}	78·65	211·1	289·8	278·8	11·0
μ_{128}	80·34	202·2	282·5	274·3	8·2
μ_{256}	83·02	189·0	272·0	261·7	10·3

[1] Dr. Th. Paul, Habilitationsschrift, S. 9. Leipzig 1894.

Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Leitfähigkeit der Mischung nicht genau gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Componenten ist, aber weitaus annähernder als bei dem Gemisch von Nitrosoorcinsalz und Alkali. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass in wässeriger Lösung ein Dialkalisalz des Nitrosoorcins existirt. Ich bemerke noch, dass den erwähnten letzten beiden Versuchsreihen nur eine relative Genauigkeit zukommt, da ich kein genügend reines Wasser erhalten konnte.

Schliesslich führe ich noch die moleculare Leitfähigkeit des Nitrosoorcinkaliums, welche in Leipzig bestimmt wurde, an:

$$\mu_{32} = 88\cdot75$$
$$\mu_{64} = 91\cdot38$$
$$\mu_{128} = 93\cdot66$$
$$\mu_{256} = 95\cdot54$$
$$\mu_{512} = 97\cdot59$$
$$\mu_{1026} = 99\cdot81.$$

Dinitrosoorcinkalium.

Wie es scheint, liefert Orcin, wenn man es in saurer Lösung mit nur 1 Mol. salpetriger Säure behandelt, nur Dinitrosoorcin. Auf diese Thatsache hat schon v. Kostanecky[1] hingewiesen, und ein Versuch, den ich in dieser Richtung nach der Methode von Bridge[2] anstellte, lehrte mich dasselbe. Arbeitet man aber in alkalischer Lösung, so kann man ganz nach Belieben Mono- oder Dinitrosoorcin gewinnen, je nachdem man auf 1 Mol. Orcin je 1 Mol. Ätzkali und Amylnitrit oder je 2 Mol. derselben anwendet, eine Thatsache, welche bisher noch nicht bekannt war. Die ausschliessliche Darstellung des Dinitrosoorcins gelingt indessen nur dann, wenn man gewisse Versuchsbedingungen einhält. Vor Allem ist zur Kühlung eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und ein grosser Überschuss von Ätzkali, mindestens $2^1/_2$ Mol. Ätzkali (KOH) zum sicheren Gelingen des Versuches nothwendig. Trägt man diesen zwei Erfordernissen nicht Rechnung, so entstehen stets beträchtliche Mengen von

---

[1] Ber. *20*, 3134.

[2] Lieb. Ann. *277*, 85 (1893).

rothem Mononitrosoorcinkalium neben dem grünen Kaliumsalze der Dinitrosoverbindung. Selbstverständlich kann man Dinitrosoorcinkalium auch aus Mononitrosoorcinkalium und Amylnitrit erhalten. Man muss hier indessen das Kaliumsalz in verdünntem Alkohol lösen und dann unter starker Abkühlung überschüssiges Kali und das Nitrit einwirken lassen. Die Ausbeuten sind auf diese Weise geringer, weil viel Flüssigkeit zur Auflösung des Nitrosoorcinkaliums erforderlich ist.

6 *g* krystallisirtes Orcin wurden in einem Becherglase in 25 cm^3 Alkohol gelöst und mit 7 *g* Ätzkali in circa 15 cm^3 Alkohol gelöst, vermischt. Man kühlt mit Eis und Kochsalz und setzt dann 15 *g* Amylnitrit unter tüchtigem Umrühren auf einmal zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des grünen Dikaliumsalzes, welches alsbald die ganze Flüssigkeit breiartig erstarren macht. Nur hie und da sieht man in der grünen Masse rothe Krystallaggregate von Mononitrosoorcinkalium. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaction vollendet. Man saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol, löst in Wasser, in dem es viel leichter löslich ist als das entsprechende Mononitrosoorcinsalz, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Aus den concentrirten Lösungen scheiden sich schwach gelb gefärbte krystallinische Kügelchen oder ebenso gefärbte mikroskopische Kryställchen ab. Nach dem scharfen Absaugen behandelt man dieses Product zweckmässig noch mit Äther, um geringe Mengen stets vorhandenen Nitrosoorcins zu entfernen, welches im Gegensatze zum Dinitrosoorcin in Äther löslich ist. Der so erhaltene Körper zeigt alle Reactionen, welche Stenhouse[1] für das Dinitrosoorcin angibt. Eine Stickstoffbestimmung ergab denn auch Zahlen, welche auf die von Stenhouse aufgestellte Formel $C_7H_6N_2O_4+H_2O$ stimmen.

0·2180 *g* Substanz lieferten bei 18° und 734 *mm* Druck 27·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
	$C_7H_6N_2O_4+H_2O$	
N........	14·04	14·13

[1] Stenhouse und Ch. E. Groves, Lieb. Ann. *188*, 353.

Krystallisirt man das oben erhaltene grüne Kaliumsalz aus verdünntem Alkohol um und fällt seine sehr verdünnte wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit millimeterlange, schwach gelbe Kryställchen des Dinitrosoorcins aus, welche ein spitzeres und ein stumpferes Ende haben.

Mit Salpetersäure (2 Theile Säure vom specifischen Gewichte 1·4 und 1 Theil Wasser) oxydirt, liefert das Dinitrosoorcin das ebenfalls von Stenhouse-Groves schon beschriebene Dinitroorcin vom Schmelzpunkte 164·5°. Dasselbe Dinitroderivat entsteht, wie später gezeigt wird, beim Behandeln von Mononitrosoorcin mit gleich starker Salpetersäure.

Ich bemerke, dass das Dinitrosoorcin nach der oben beschriebenen Methode in sehr guter Ausbeute entsteht und gleich so rein zu sein scheint, wie es Stenhouse-Groves erst nach einer subtilen Reinigungsmethode erhielten; denn es fällt beim Ansäuern nur schwach gelb gefärbt nieder.

Nitrosoorcinlösung und Säuren.

Versetzt man eine Lösung von Mononitrosoorcinkalium in Wasser (1:10) bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Säure, so entsteht ein orangegelber voluminöser Niederschlag. Derselbe ist ein Gemisch von rothem und gelbem Mononitroorcin. Nach einiger Zeit ist die rothe (β-) Modification verschwunden und nur noch die gelbe (α-) Modification vorhanden. Ändert man diesen Versuch so ab, dass man die Nitrosoorcinsalzlösung mit Eis kühlt und dann die Säure zufügt, so entsteht der orangefarbige Niederschlag ebenfalls, und es ist unter dem Mikroskope die β-Verbindung neben der Isomeren zu sehen. Die Umwandlung der labilen in die stabile Modification erfolgt aber in diesem Falle bedeutend rascher als vorher, und ausserdem scheint weniger rothes Nitrosoorcin gebildet zu werden als bei dem ersten Versuche. Dasselbe beobachtete ich, als mit Kältemischung gekühlt wurde. Auch hier war die rothe Modification für sehr kurze Zeit vorhanden und die Umwandlung in die gelbe erfolgte fast momentan. Erhöht man die Temperatur der Lösung, so entsteht auf Zusatz von Säure immer mehr rothes als gelbes Product, bis in der Siedehitze fast nur

β-Mononitrosoorcin auskrystallisirt. Beim längeren Stehen mit Wasser wandelt sich diese Modification wieder in die α-Verbindung um.

Aus diesen Beobachtungen ergab sich die Darstellungsmethode für jede Modification.

Gelbes (α-) Mononitrosoorcin.

Dasselbe ist von Nietzki und Maekler[1] bereits beschrieben worden. Eine zehnprocentige Nitrosoorcinkaliumlösung wurde bei Zimmertemperatur mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ein bis zwei Stunden stehen gelassen. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich alsdann ein gelber feinpulveriger Niederschlag von α-Mononitrosoorcin. Betrachtet man während dieser Zeit Proben des Niederschlages unter dem Mikroskope, so lassen sich an vielen Stellen Übergänge der rothen Modification in die gelbe erkennen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus warmen Alkohol umkrystallisirt. Den so erhaltenen derben spröden Krystallen sind stets Krystalle der rothen Modification beigemengt. Eine nochmals vorgenommene Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode von Beckmann ergab die einfache Molecularformel $C_8H_7NO_3$.

Lösungsmittel: Aceton aus seiner Bisulfitverbindung. Angewendet 40·03 *g*.

Substanzmenge	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·3081 *g*	0·10°	130·5	153
0·8314 *g*	0·24°	146·6	—
1·3219 *g*	0·34°	164·5	—

Construirt man sich aus diesen Werthen eine Curve, indem man die Moleculargewichte als Ordinaten, die Erniedrigungen als Abscissen aufträgt, so erhält man eine steil ansteigende, abnormale Curve.

[1] Ber. *23*, 723 (1890).



Als Constante des Acetons wurde die Zahl 16·94 angenommen.

0·2069 *g* Substanz lieferten 0·4161 *g* CO_2 und 0·0844 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_7O_2NO$	Gefunden
C........	54·88	54·85
H........	4·58	4·54

Das α-Mononitrosoorcin bildet gelbe, derbe, stark lichtbrechende Krystalle, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens einen Zersetzungspunkt von 157, 159 und zuweilen auch 162° haben. Eine krystallographisch-optische Untersuchung, welche Herr Prof. Doelter ausführte, ergab, dass die Krystalle optisch einaxig sind und wahrscheinlich dem tetragonalen Systeme angehören. Das α-Mononitrosoorcin ist schwerer löslich als die isomere β-Verbindung. 100 cm^3 absoluten Äthers lösten 0·294 *g* gelbe (α-) und 1·251 *g* rothe (β-) Modification bei 22° C. 100 cm^3 Wasser lösen bei 25° 0·0327 *g* α-Mononitrosoorcin auf. Leicht löslich ist die α-Modification in Aceton, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, und so gut wie gar nicht in Petroläther. Gewöhnlicher alkoholhaltiger Äther löst sie bedeutend leichter als absoluter. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit dunkelrother Farbe auf und scheidet sie auf Zusatz von Wasser wieder aus. Mit Orcin und Schwefelsäure gibt diese Modification den Weselsky'schen Farbstoff, welchen man auch mit der β-Verbindung erhält. Mit Eisenchlorid versetzt gibt das α- und auch das β-Mononitrosoorcin eine dunkelbraune Färbung.

Das Mononitrosoorcin ist eine ziemlich stark saure Verbindung. Es zersetzt Carbonate unter Aufbrausen. Mit Natronlauge lässt es sich unter Zuhilfenahme von Lackmus oder Phenolphtaleïn bis zum einbasischen Salze ziemlich scharf titriren. Verwendet wurde eine Natronlauge, welche in 1 cm^3 0·00316 *g* NaOH enthält; von dieser erforderten 0·1 *g* Nitrosoorcin 8·2 cm^3, bis das zugesetzte Phenolphtaleïn roth gefärbt

wurde. Daher für 0·1 *g* Mononitrosoorcin gefunden 0·0259 *g* NaOH, während sich 0·0261 *g* NaOH berechnen. Die moleculare Leitfähigkeit der wässerigen Lösung der α-Modification habe ich in Leipzig bestimmt. Durch Titration der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung wurde gefunden, dass ein Moleküle in 457·14 *l* Wasser gelöst ist. Jeder Werth von μ stellt das Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungen dar.

v	μ_v ohne Rücksicht auf die Leitfähigkeit des Wassers	μ_v die Leitfähigkeit des Wassers ist abgezogen	$K = 100\,k$[1] unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers
457·14	114·58	113·63	0·03297
914·28	147·51	145.61	0·0312
1828·56	180·82	177·01	0·0271
3657·12	211·08	203·47	0·0210

Rothes (β-) Mononitrosoorcin.

Ein Theil Mononitrosoorcinkalium wurde in 10 Theilen Wasser gelöst und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit die Temperatur des Wasserdampfes hat. Nun gibt man zwei bis drei Theile verdünnte Schwefelsäure, welche ebenfalls siedend heiss sein muss, zu, stellt vom Wasserbade ab und lässt erkalten. Nach zwei bis drei Stunden, wenn die Reactionsmasse ganz kalt geworden ist, werden die abgeschiedenen rubinrothen, lebhaft schillernden Nadeln abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nachdem man scharf abgesaugt hat, wird zwischen Fliesspapier die noch anhaftende Feuchtigkeit entfernt und im Vacuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man die fast reine β-Modification des Nitrosoorcins, welche Ch. Kraemer[2] in sehr unreinem Zustande schon früher beschrieben hat.

---

[1] Siehe Ostwald's »Handbuch zur Ausführung etc.«, S. 277.

[2] Ber. *17*, 1883 (1884).

0·2080 *g* Substanz lieferten 0·4173 *g* CO_2 und 0·0842 *g* H_2O.
0·2337 *g* Substanz lieferten bei 190° und 743 *mm* Barometerstand 19·8 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_7O_2NO$	Gefunden
C........	54·88	54·72
H........	4·58	4 51
N........	9·18	9·59

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann-schen Siedepunktsmethode ergab die einfache Moleculargrösse.
Lösungsmittel: Reines Aceton. Angewendet 40·04 *g*.

Substanz-menge	Erniedrigung	Molecular-gewicht gefunden	Molecular-gewicht berechnet
0·3568 *g*	0·105°	143 8	153
0·9195 *g*	0·265°	146·8	—
1·3972 *g*	0·400°	147·8	—

Construirt man sich aus diesen Angaben eine Curve, so verläuft dieselbe lange nicht so steil als beim α-Mononitrosoorcin und zeigt einen ziemlich normalen Verlauf.

Das β-Mononitrosoorcin bildet rubinrothe, lange Krystalle, welche sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen unter Hellerfärbung allmälig in α-Mononitrosoorcin umwandeln. Bei 100—110° ist die Umwandlung am stärksten. Seine Löslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln scheint relativ dieselbe zu sein wie beim gelben Nitrosoorcin, quantitativ betrachtet ist die β-Modification durchwegs leichter löslich. Kocht man das trockene rothe Pulver längere Zeit mit viel Benzol, so lässt die filtrirte Lösung schöne rothe Krystalle der β-Verbindung fallen. Das Pulver derselben färbt sich, wie stets beobachtet, beim Erhitzen heller und wandelt sich zwischen circa 100—110° augenfällig in die α-Verbindung um; es zersetzt sich aber nun stets über 160°, meist bei 166°, oft noch höher.

Die aus heisser Salzlösung mit Säure gefällten Krystalle wurden von Herrn Prof. Doelter untersucht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Sie gehören dem monoklinen System an und sind stark dichroitisch. Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Körper mit dunkelvioletter Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die gelbe Modification aus. Mit Eisenchlorid entsteht in wässeriger und alkoholischer Lösung dieselbe braunrothe Färbung wie beim α-Mononitrosoorcin. Beim Umkrystallisiren des rothen Mononitrosoorcins tritt fast immer theilweise Umlagerung in das gelbe ein.

Umlagerungen der einen Modification in die andere können häufig beobachtet werden. Rothes Nitrosoorcin lagert sich stets beim Stehen an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser in gelbes um. Beim Erhitzen in einem heissen Luftstrome tritt dasselbe ein. Licht, selbst directes Sonnenlicht, verändert die trockene rothe Modification auch nach Monaten nicht. Die gelbe Modification kann zunächst durch Lösen in Alkali und Fällen mit heissen Säuren in die rothe verwandelt werden. Dann aber auch durch Lösungsmittel wie Aceton, Äther, Alkohol. Verdampft man die Lösungen der gelben Modification in diesen Solventien auf dem Wasserbade, so bleibt fast nur rothes Product krystallisirt zurück. Die verschiedenen Lösungsmittel scheinen die eine oder andere Modification zu bevorzugen und die Bevorzugte wesentlich in Lösung zu halten. Eine Lösung des gelben Productes in Aceton hinterlässt nämlich beim Abdunsten in der Kälte zum allergrössten Theile rothes Nitrosoorcin, Äther ein Gemisch beider, wo schon die gelbe vorherrscht, und Alkohol ein solches mit nur noch wenig rother Modification.

Dinitrosoorcin aus beiden Mononitrosoorcinen.

Oxydirt man α- und β-Mononitrosoorcin mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht aus beiden ein- und dasselbe Dinitroorcin, welches identisch ist mit dem Körper, welchen Stenhouse und Groves[1] durch Oxydation von Dinitrosoorcin mit Salpetersäure erhalten haben. Diesem Körper muss daher folgende Constitutionsformel zukommen:

---

[1] A. *188*, 358 (1887).



NO_2

CH_3— 5 4 3 —OH

H 6 1 2 —NO_2

ON

(2-4-Dinitro-5-Methylphen-1-3-Diol).

Je 1 Theil gelbes und rothes Mononitrosoorcin wurden allmälig in je 9 Theile verdünnte Salpetersäure (6 Theile concentrirte Säure vom specifischen Gewichte 1·4 und 3 Theile Wasser) unter Umschütteln eingetragen. In beiden Fällen trat alsbald Lösung ein. Die Wärmeentwicklung wird durch zeitweises Einstellen in Wasser gemässigt. Noch ehe alles Nitrosoorcin eingetragen war, schieden sich schon Kryställchen des Nitroderivates ab. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wurde die Reactionsflüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser gegossen, nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Es resultiren sowohl aus der gelben, als auch aus der rothen Modification ein- und dieselben gelben, rhomboidalen, gut ausgebildeten Krystalle, welche sich nach der Analyse als Dinitroorcin erwiesen.

0·2204 *g* Substanz lieferten bei 18·5° C. und 734 *mm* Druck 26 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2(NO_2)_2$	Gefunden
N	13·12	13·22

Das auf die beschriebene Weise erhaltene Dinitroorcin hatte in beiden Fällen den Schmelzpunkt 164—165° und stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem von Stenhouse-Groves l. c. beschriebenen Producte vollkommen überein.

Reduction des rothen und gelben Nitrosoorcins.

Trägt man rothes oder gelbes Mononitrosoorcin in eine schwach erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure ein,

so scheidet sich nach einiger Zeit bei beiden das Chlorhydrat ein- und derselben Base $C_7H_9NO_2 . HCl+2H_2O$ aus.

10 *g* gelbes Mononitrosoorcin (mit rothem wurde genau so verfahren) wurden allmälig in eine Lösung von 40 *g* Zinnchlorür in 100 cm^3 concentrirte Salzsäure, welche auf 40° vorgewärmt war, eingetragen. Beim jedesmaligen Zugeben zerfliesst das Nitrosoorcin zu einem rothen Öle und verschwindet beim Umschütteln. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich dabei dunkel und erwärmt sich. Nachdem im Laufe einer Viertelstunde alles eingetragen war, wurde zur Vollendung der Reduction noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage hatte sich das salzsaure Salz einer Base in derben, meist grünlich gefärbten Prismen ausgeschieden. Dasselbe wurde auf Leinwand abgesaugt und aus verdünnter Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure und 2 Theile Wasser) umkrystallisirt. Um das Chlorhydrat ganz farblos zu erhalten, löst man in der verdünnten Salzsäure einige Körnchen Zinnchlorür auf und erhält nunmehr wasserklare, beilförmig zugespitzte Krystalle von oft über 0·5 *cm* Länge. Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz stimmte auf die Formel $C_7H_9NO_2 . HCl+2H_2O$.

0·1454 *g* Substanz lieferten 0·2111 *g* CO_2 und 0·0921 *g* H_2O.
0·1889 *g* Substanz lieferten bei 19° C. und 742 *mm* Druck 11·4 cm^3 Stickstoff.
0·1983 *g* Substanz lieferten 0·1322 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_9NO_2 . HCl+2H_2O$	Gefunden
C	39·68	39·60
H	6·63	7·05
N	6·64	6·97
Cl	16·81	16·49

Erhitzt man das Chlorhydrat im Trockenschranke auf 100°, so verliert es annähernd 2 Mol. Wasser und färbt sich stark roth.

Fèvre[1] erhielt durch Reduction von Mononitrosoresorzin eine Base $C_6H_7NO_2 . HCl + 2 H_2O$, welche der aus Mononitroso-orcin erhaltenen ganz analog zusammengesetzt ist. Weselsky[2] erhielt denselben Körper durch Reduction des Mononitro-resorcins. Auch die Eigenschaften der zwei homologen Basen zeigen viele Ähnlichkeit, wie später gezeigt werden wird.

Aus 10 *g* Nitrosoorcin erhielt ich 10 *g* rohes Chlorhydrat; eine sehr gute Ausbeute in Anbetracht dessen, dass die Mutterlaugen nicht mehr auf Base verarbeitet wurden. Die Ausbeute an Chlorhydrat lässt sich noch dadurch etwas erhöhen, dass man die Zinnchlorürlösung nach der Reduction mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte sättigt.

Beim Erhitzen verliert das salzsaure Amidoorcin, wie schon erwähnt, Wasser, und schon bei 100° C. tritt unter Rothfärbung eine geringe Zersetzung ein. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet man deshalb keinen constanten Schmelzpunkt, sondern allmälige Verkohlung.

Die Reduction ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_7H_7NO_3 + H_4 + HCl = H_2O + C_7H_7O_2NH_2 . HCl.$$

Das salzsaure Amidoorcin ist selbst in verdünnter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Krystallen, welche unter dem Mikroskope meistens die charakteristische Gestalt eines wohlausgebildeten Rhombus oder von Formen, die sich von einem solchen ableiten, haben. Beim längeren Stehen einer salzsauren oder wässerigen Lösung des Körpers tritt Grünfärbung auf und nach noch längerem Stehen wird dieselbe ganz dunkel und undurchsichtig. Das feste Chlorhydrat färbt sich an feuchter Luft durch Oxydation rasch schmutzig grün, an trockener Luft hält es sich länger, unterliegt aber auch hier allmälig der Oxydation.

Die Base dieses Chlorhydrates, das 5-4-Methylamido-1-3-Dioxybenzol, ist sehr unbeständig. Man erhält sie in

[1] Ber. *16*, 1101.

[2] Lieb. Ann. *164*, 6. Siehe auch R. Meyer und Kreis, Ber. *16*, 1330.

Form farbloser Nädelchen, wenn man die Lösung ihres salzsauren Salzes mit Sodalösung versetzt. Bald aber zerfliessen sie, besonders bei überschüssigem Alkali, durch Oxydation. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Amidoorcins zuerst mit wenig Natronlauge, so wird die Flüssigkeit blau mit einem deutlichen Stich in das Röthliche, und nach einigen Secunden fällt die freie Base krystallisirt nieder. Gibt man dann tropfenweise Natronlauge auf das Uhrglas mit der Reactionsflüssigkeit, so löst sich die Base leicht auf, wie dies ihrem phenolartigen Charakter:

NH_2 (4), CH_3 (5), OH (3), H (6), H (2), OH (1)

(4-5-Amidomethylphen-1-3-Diol)

entspricht. Nun aber beginnt die Flüssigkeit lebhaft Sauerstoff zu absorbiren. Es bildet sich zuerst eine gelbbraune Haut auf der Flüssigkeit, dann ziehen sich tief dunkel gefärbte Schlieren in dieselbe und die Masse wird allmälig dunkelbraun und undurchsichtig. Nur am Rande hat sie noch einen Stich in das Gelbliche, und nach einiger Zeit, wenn die Oxydation beendet ist, zeigt die Flüssigkeit eine schöne, tiefrothbraune Farbe. Setzt man nun verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt ein rothgelber, amorpher Körper flockig nieder, welcher nächstens untersucht wird. Weselsky beschreibt l. c. eine ähnliche Reaction beim salzsaueren Amidoresorzin. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort von dem salzsauren Salz der Base reducirt. Auch gegen Salpetersäure und Eisenchlorid verhält sich das salzsauere Amidoorcin ganz ähnlich wie das salzsauere Amidoresorzin, so dass es sich auch seinen Reactionen nach als Homologes desselben erweist. Mit dem genaueren Studium der Oxydation dieser Basen in alkalischer Lösung bin ich soeben beschäftigt.

Diacetylmononitrosoorcin aus beiden Mononitrosoorcinen.

Durch Behandlung der beiden Mononitrosoorcine mit Essigsäureanhydrid gehen sie in ein- und dasselbe Diacetylmononitrosoorcin über. Man kann das Anhydrid entweder bei gelinder Wärme, oder in der Kälte einwirken lassen, wobei im letzteren Falle ein kleiner Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt werden muss. In beiden Fällen erfolgt zuerst Auflösung des Nitrosoorcins und dann allmälige Ausscheidung des Diacetylderivates in derben, gelben Krystallen. Die Einwirkung des Anhydrides in der Wärme muss mit Vorsicht geschehen, weil bei zu hoher Temperatur Zersetzung unter Braunwerden der Reactionsflüssigkeit eintritt. Besonders beim rothen Mononitrosoorcin ist es schwierig das Diacetylderivat auf diese Weise rein zu gewinnen. Ich erhitzte die Reactionsflüssigkeit auf einem schwach siedenden Wasserbade und sorgte durch öfteres Abnehmen und Umschütteln dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch stieg. Leicht und in trefflicher Ausbeute entsteht das Diacetylderivat beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure in der Kälte.

5 *g* der einen oder anderen Modification werden mit 50 *g* Essigsäureanhydrid übergossen und zu der, am besten mit Eis gekühlten, Reactionsmasse ein kleiner Tropfen concentrirter Schwefelsäure gegeben. Während Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht oder nur sehr wenig auf Nitrosoorcin einwirkt, geschieht dies nach Zusatz der Schwefelsäure energischer Allmälig tritt Lösung ein, und kurze Zeit, nachdem alles gelöst wird, beginnt schon die Abscheidung des Diacetylderivates Nach zwei Stunden saugt man die derben, gelben Krystalle ab und erhält, ohne die Mutterlauge zu verarbeiten, 4—5 *g* Diacetylderivat. Der Schmelzpunkt dieser Rohproducte wurde bei 115—117° gefunden, gleichgiltig, ob man vom α- oder β-Nitrosoorcin ausging. Beim Umkrystallisiren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 119—120° wobei einige Grade vorher Sinterung eintritt.

0·1631 *g* Substanz lieferten 0·0695 *g* H_2O und 0·3311 *g* CO_2.
0·2732 *g* Substanz lieferten bei 18° C. und 728 *mm* Druck
15·2 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO(OCOCH_3)_2$	Gefunden
C........	55·68	55·36
H........	4·65	4·74
N........	6·08	6·20

Im theoretischen Theile ist schon darauf hingewiesen worden, dass die von Kehrmann und Hertz geäusserte Ansicht über die Constitution der beiden Mononitrosoorcine nicht sehr wahrscheinlich ist, weil stets ein- und dasselbe Diacetylderivat entsteht, gleichgiltig ob man von α- oder β-Mononitrosoorcin ausgeht. Auch ein Gemisch von zwei verschiedenen Diacetylderivaten konnte trotz häufiger, mannigfach abgeänderter Versuche in keinem Falle constatirt werden.

Das Diacetylmononitrosoorcin bildet gelbe, lang prismatische Krystalle,

$NOCOCH_3$

CH_3 — — $OCOCH_3$

H H

O

welche eine starke, sehr charakteristische Spaltbarkeit und den Schmelzpuukt 119—120° besitzen. Es ist in Eisessig, Essigäther, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich. Benzol, Alkohol und Essigsäureanhydrid lösen es nur in der Wärme leicht und scheiden es beim Erkalten in Krystallform wieder ab. Lässt man den Körper in der Wärme oder Kälte zu lange mit Alkohol in Berührung, so wird er verseift. Es tritt Geruch nach Essigäther auf und scheidet sich unreines Mononitrosoorcin ab.

Wässerige Natronlauge löst das Diacetylderivat mit rothbrauner Farbe und scheidet nach dem Ansäuern ein Gemisch von gelbem und rothem Mononitrosoorcin ab.

Dibenzoylnitrosoorcin aus beiden Mononitrosoorcinen.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode lässt sich aus α- und β-Mononitrosoorcin ein Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkte 157—158° gewinnen.

4 *g* gelbes oder rothes Nitrosoorcin werden in 50 cm^3 Natronlauge (5%) gelöst und allmälig unter gutem Umschütteln mit 8 *g* Benzoylchlorid versetzt. Nach jedesmaligem Zugeben tritt Erwärmung ein, welche durch Kühlung mit Wasser gemildert wurde. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem bröckligen, rothbraunen Kuchen. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser und extrahirt mit absolutem Alkohol, welcher beim Abkühlen schöne, lange Nadeln des gesuchten Dibenzoylderivates ausschied. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 157—158° gefunden.

0·1730 *g* Substanz lieferten 0·4405 *g* CO_2 und 0·0631 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO(OCOC_6H_5)_2$	Gefunden
C........	69·79	69·44
H........	4·16	4·06

Das Dibenzoylmononitrosoorcin krystallisirt aus absolutem Alkohol

$NOCOC_2H_5$

CH_3 — (Ring) — $OCOC_6H_5$

H H

O

in langen, schwach gelb gefärbten Nädelchen von obigem Schmelzpunkte. In kaltem Äther löst es sich schwer auf, beim Erwärmen geht es reichlicher in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus. Benzol und Chloroform lösen es in der Kälte schon sehr leicht. Kalter Eisessig nimmt es ziemlich leicht, heisser sehr leicht auf. In kaltem Alkohol ist es wenig, in heissem leicht löslich. Verdünnte Natronlauge wirkt

in der Kälte nicht ein; beim Kochen löst sich das Dibenzoylderivat nur schwer auf.

Mononitrosoorcinkalium und Acetylchlorid.

Auf Mononitrosoorcinkalium liess ich Acetylchlorid, welches mit viel absolutem Äther verdünnt war, in der Kälte einwirken und erhielt ein gelbes Monoacetylderivat. In den ätherischen Mutterlaugen dieses Körpers fand ich noch ein Gemisch von zwei oder vielleicht auch von drei Körpern, welches einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigte. Deutlich waren rothe und gelbe Krystalle in dem Gemische zu unterscheiden, welche ganz ähnlich aussahen, wie rothes und gelbes Mononitrosoorcin. Durch häufiges Übergiessen mit warmem Benzol blieb stets mehr rother als gelber Körper ungelöst und die Lösung schied wieder ein Gemisch von rothem und gelbem Körper ab. Endlich blieb nur rother Körper zurück, der für sich oder aus viel Benzol krystallisirt, das Verhalten des β-Mononitrosoorcins so zeigte, dass er als identisch mit demselben bezeichnet werden muss. Je öfter man warmes Benzol einwirken liess, umso mehr gelber Körper schied sich aus der Lösung aus, so dass wahrscheinlich ein Gemisch von rothem Mononitrosoorcin und Monoacetylmononitrosoorcin vorliegt. Ausserdem zeigten zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen des Gemisches stets niedrigeren Kohlenstoffgehalt, als einem Monoacetylderivat entspricht, so dass die soeben ausgesprochene Ansicht bestätigt erscheint. Indessen wird die Reaction noch genauer studirt werden. Sollten auch hier zwei Monoacetylmononitrosoorcine erhalten werden, so spricht dies durchaus nicht gegen meine oben entwickelte Ansicht von der Constitution der beiden Nitrosoorcine, da die Acetylgruppe in diesem Falle am Sauerstoff der Oximidogruppe sitzt und dem einen Monoacetylderivat die Enol-, dem anderen die Ketoform zukäme.

5 *g* feingepulvertes Mononitrosoorcinkalium wurden mit 125 cm^3 absolutem Äther übergossen und zu der mit Eiswasser gekühlten Suspension 2·2 *g* frisch destillirtes Acetylchlorid gegeben. Nun wurde sehr häufig umgeschüttelt und beobachtet, dass die Einwirkung allmälig vor sich geht, indem sich der suspendirte Körper durch Ausscheidung von Chlorkalium heller



färbte. Nach circa 3 Stunden beginnt die Abscheidung gelber Flocken von Monoacetylnitrosoorcin, welche sich rasch vermehrten und am anderen Tage die Reactionsmasse breiartig erfüllten. Es wurde abgesaugt und die ätherische Lösung nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser zum Verdunsten an einen kühlen Ort gestellt.

Der Niederschlag (6·5 *g*) wurde auf Thon getrocknet und alsdann zur Trennung des unorganischen vom organischen Körper in warmes, reines Benzol eingetragen. Aus der Lösung schieden sich Drusen von kleinen, gelben, bündelförmig vereinigten Nädelchen ab, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus warmem, reinem Benzol den Schmelzpunkt 76—77° zeigten, nachdem schon circa zehn Grade vorher Sinterung eintrat. Das Schmelzen erfolgt unter plötzlicher lebhafter Zersetzung.

0·1458 *g* Substanz lieferten 0·2670 *g* CO_2 und 0·0821 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6NO_2(OCOCH_3)$	Gefunden
C	50·65	49·94
H	6·35	6·27

Das Monoacetylmononitrosoorcin ist ein sehr leicht zersetzlicher

NO.COCH$_3$ / CH$_3$— —OH / H H / O   oder   N—OCOCH$_3$ / CH$_3$ =O / H H$_2$ / O

Körper. Ist das Krystallisationsmittel zu heiss, so fällt es unvollkommen und unrein aus. Beim Aufbewahren auch eines sehr reinen Präparates trat schon nach einem halben Monat allmälige Zersetzung ein. Das Diacetylderivat ist ähnlich unbeständig. In Alkohol, Äther und Eisessig löst es sich schon in der Kälte leicht auf, während es von Benzol nur in der Wärme

reichlich aufgenommen wird. In niedrig siedendem Petroläther ist es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leichter, aber doch sehr wenig löslich. Natronlauge löst es schon in der Kälte auf und beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sich ein Gemisch von α- und β-Mononitrosoorcin ab.

Die ätherische Lösung, welche das Monoacetylderivat und Chlorkalium suspendirt enthielt, hinterlässt beim Verdunsten ein Magma von derben, theils roth, theils gelb gefärbten Krystallen (1—1·5 *g*). Dieselben wurden auf Thon gestrichen und mit Äther gewaschen. Sodann wurden sie fein gepulvert, mit warmem, reinen Benzol übergossen und einige Zeit in gelinder Wärme digerirt. Der Rückstand war mehr roth als gelb gefärbt und zeigt den Zersetzungspunkt 85°. Die Lösung schied wieder ein Gemisch von rothen und gelben Krystallen aus, welche bei 84° unter Zersetzung schmolzen. Nach öfterem Extrahiren der aus der Lösung erhaltenen Krystalle mit Benzol hinterblieb schliesslich ein in Benzol sehr schwer löslicher Körper, welcher sich beim Erhitzen zwischen 100 und 110° gelb färbte, um sich dann bei 165° unter Braunwerden zu zersetzen. Er war also β-Mononitrosoorcin. Die Benzollösungen schieden immer mehr gelben Körper aus, konnten aber nicht vollständig von den rothen Krystallen befreit werden.

Monomethylorcin.

Monomethylorcin ist zuerst von V. de Luynes und A. Lionet[1] gewonnen und später von F. Tiemann und F. Streng[2] von Neuem dargestellt und beschrieben worden. Nach den Angaben der letztgenannten Forscher stellte ich mir das Präparat dar und wiederholte das öftere Waschen mit wenig Wasser und darauffolgende Destilliren des Alkalilöslichen zuerst zweimal, dann vier- bis fünfmal. Das so erhaltene Öl, das noch nicht einen so constanten Siedepunkt hatte, wie l. c. angegeben, behandelte ich in der beim Nitrosoorcin angegebenen Weise mit Amylnitrit und Kali und erhielt ein Gemisch von orangefarbigem und grünem Kalisalze. Letzteres war in ab-

[1] Liebig's Ann. *145*, 64.
[2] Ber. *14*, 2001 (1881).



solutem Alkohol beträchtlich, ersteres nur wenig löslich, und so konnten beide ziemlich vollkommen getrennt werden. Das orangefarbige Kalisalz war nichts anderes als Mononitroso-orcinkalium. Da dasselbe immerhin in sehr merklicher Menge vorhanden war, erwies sich das von mir dargestellte Mono-methylorcin noch als Gemisch von Orcin und Monomethylorcin. Ich stellte deswegen den Körper in etwas modificirter Weise dar und nahm Mengenverhältnisse, welche mehr der Entstehung von Monomethylorcin angepasst waren. Es zeigte sich indessen bald, dass nicht unbeträchtliche Mengen von Dimethylorcin entstehen, wenn man auf Orcin nur 1 Atom Natrium und 1 Mol. Jodmethyl einwirken lässt. Um daher nicht zu viel unverändertes Orcin zu bekommen, wandte ich $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl und die entsprechende Menge Natrium an. Da bei der Destillation des Gemisches stets erhebliche Zersetzungen eintraten und viel Öl als zähe Masse im Kolben zurückblieb, destillirte ich im luftverdünnten Raume. Den Methoxylgehalt der einzelnen Fractionen bestimmte ich nach der vorzüglichen Methode von S. Zeisel,[1] welche eine Genauigkeit bietet, die der Elementaranalyse nur sehr wenig nachsteht. Im Übrigen wurde die Verarbeitung nach den Angaben von Tiemann-Streng durchgeführt.

40*g* Orcin (1 Mol.), welches einige Zeit bei 110° im Trockenschranke erhitzt worden war, wurde in 60 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 48*g* Jodmethyl (1 Mol.) versetzt. Diese Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und nun eine methylalkoholische Lösung (1:10) von 8*g* metallischem Natrium (1 Atom) im Laufe einer halben Stunde zufliessen lassen. Dadurch entsteht eine undurchsichtige Reactionsmasse, welche nach $1^1/_2$—2stündigem Sieden hellorange und durchsichtig geworden ist und nunmehr auch neutral reagirt. Noch einmal wurden 24*g* Jodäthyl zugegeben und in die siedende Flüssigkeit 4 *g* Natrium in 40 cm^3 Methylalkohol eintropfen gelassen. Als nach einstündigem Sieden wieder Aufhellung und damit neutrale Reaction eingetreten war, wurde mit etwas Wasser versetzt und der Methylalkohol abdestillirt. Nachdem der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert worden war,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *6*, 989 (1885) und *7*, 406 (1886).

wurde ausgeäthert und der ätherischen Lösung mit fünfprocentiger Kalilauge das Orcin und Monomethylorcin entzogen. Im Äther gelöst blieb ein alkaliunlösliches Öl vom Siedepunkt 232—242° (730 *mm* Barometerstand), welche neben Dimethylorcin jedenfalls noch methylreichere Producte enthält. Aus der kalischen Lösung wurden Orcin und Monomethylorcin wieder abgeschieden, ausgeäthert und das vom Äther befreite Gemisch dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die erste fractionirte Destillation unter vermindertem Drucke vorgenommen, welche Folgendes ergab:

Fraction I. Siedepunkt 168—182° (Druck inconstant zwischen 27 und 35 *mm*).
Fraction II. Siedepunkt über 182° (Druck inconstant zwischen 27 und 40 *mm*).

Im Fractionirkolben blieb ein zäher Rückstand, der ohne starke Zersetzung nicht mehr destillirbar war.

Fraction II erstarrte zum Theil im Kühlrohr, war also der Hauptmenge nach Orcin und wurde vernachlässigt. Nach sechsmaligem Waschen wurde Fraction I getrocknet und der zweiten fractionirten Destillation unterworfen.

Fraction I. Siedepunkt 172—182° (Druck inconstant bei 57 *mm*).
Fraction II. Siedepunkt über 182° (Druck inconstant bei 73 *mm*).

Wieder blieb im Fractionirkolben ein Rückstand, der amorph wurde und sich bei weiterem Erhitzen zersetzt. Eine Methoxylbestimmung von Fraction II ergab:

0·2217 *g* Substanz lieferten 0·2873 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O(OCH_3)$
OCH_3	17·11	22·46

Auch diese Fraction II wurde vernachlässigt und Fraction I nach viermaligem Waschen mit dem gleichen Volumen Wasser

und darauffolgendem Trocknen einer dritten fractionirten Destillation unterzogen.

Fraction I. Siedepunkt 175° (73 *mm* Druck).
Fraction II. Siedepunkt über 175° (73 *mm* Druck).

Zwei Methoxylbestimmungen bei Fraction I lehrten, dass dieselben nunmehr aus fast reinem Monomethylorcin bestanden.

a) 0·2019 *g* Substanz ergaben 0·3338 *g* Jodsilber.
b) 0·2240 *g* Substanz ergaben 0·3707 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_7O(OCH_3)$
	a	*b*	
OCH_3	21·84	21·86	22·46

In ähnlicher Weise wurde bei Fraction II gefunden:

a) 0·2229 *g* Substanz lieferten 0·3262 *g* AgJ.
b) 0·2009 *g* Substanz lieferten 0·3009 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_7O(OCH_3)$
	a	*b*	
OCH_3	19·33	19·78	22·46

Nachdem die Fraction I der dritten fractionirten Destillation noch einmal im Vacuum fractionirt worden war, wurde angenommen, dass nunmehr ganz reines Monomethylorcin vorliege.

Das so erhaltene Monomethylorcin war ein schwach riechendes, hellrothgelbes Öl, welches bei 18 *mm* Druck einen Siedepunkt von 144—146° (corr.) zeigte. Bei gewöhnlichem Drucke destillirte es unter nur geringer Zersetzung bei 261° (corr.; 734 *mm* Barometerstand). Das specifische Gewicht wurde im Ostwald'schen Pyknometer bestimmt und bei 21° die Zahl 1·09924 gefunden; auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum 1 umgerechnet, ergab sich die Dichte 1·09696. — In Wasser ist Monomethylorcin in der Kälte wenig löslich, viel beträchtlicher aber in der Wärme. Die heisse, gesättigte Lösung trübt sich beim Abkühlen und scheidet den Körper ölig wieder ab. Ähnlich dem Wasser verhält sich Petroläther. Auffallend war die träge Löslichkeit des Körpers in Alkali.

Aus 80 *g* Orcin hatte ich nur 15 *g* ganz reines Monomethylorcin erhalten.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Monomethylorcin.

Wie im theoretischen Theile bereits ausgeführt wurde, kann bei der Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf Monomethylorcin ein Diisonitrosoderivat nicht entstehen, und ich habe ein solches auch nicht auffinden können. Das Hauptreactionsproduct bei der Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit und Ätzkali ist weiter unten beschrieben und sicher kein Diisonitrosoderivat. Als monomoleculare Mengen von Amylnitrit und Kaliumhydroxyd, sowie freie salpetrige Säure mit Monomethylorcin in Reaction gebracht wurden, entstand ein Methylnitrosoorcin von folgender Constitution:

NOH
‖
CH_3— ⟨ ⟩ —OCH_3
H ⟨ ⟩ H
‖
O

Dieser Körper bildet ein grünes Kaliumsalz und die wässerige Lösung desselben schied immer *ganz gleichartig aussehende Nädelchen* ab, als sie bei verschiedenen Temperaturen mit Säure versetzt wurde. Dies Methylnitrosoorcin existirt also nicht mehr in zwei Modificationen, welche Thatsache für die von mir angenommene Tautomerie des α- und β-Mononitrosoorcins spricht. Merkwürdigerweise entsteht ein Körper obiger Constitution auch aus beiden Nitrosoorcinen, wenn man dieselben mit Methyl-, und das entsprechende Äthoxyderivat, wenn man sie mit Äthylalkohol und wenig Salzsäure esterificirt. Ich hatte erwartet, dass das Nitrosoorcin, welches der Isonitrosogruppe seine stark saure Eigenschaften verdankt, bei der Esterificirung einen Ester liefern würde, bei welchem die Methoxylgruppe am Stickstoff sitzt, und war sehr erstaunt, als ich obige Thatsache constatirte. In allen seinen höchst charakteristischen Eigenschaften ist aber der mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellte Körper identisch mit dem aus Monomethylorcin

und 1 Mol. salpetriger Säure erhaltenen. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte er auch denselben Amidoorcinmonomethyläther wie jener, bei welchem die Methoxylgruppe nach der Methode von Zeisel quantitativ bestimmt wurde. Das am Stickstoff methylirte Nitrosoorcin wurde, wie später gezeigt wird, aus Nitrosoorcinsilber und Jodmethyl erhalten. Dieses Isomere ist gänzlich verschieden von dem oben beschriebenen und liefert beim Reduciren mit Zinnchlorür und Salzsäure das früher beschriebene salzsaure Amidoorcin, welches keine Methoxylgruppe enthält. Es muss also die Hydroxylgruppe durch die benachbarte Oximidogruppe die Fähigkeit erlangt haben, mit Methylalkohol und Salzsäure unter Ätherbildung zu reagiren, da Orcin diese Eigenschaft nicht zeigt. Leider hatte ich bis jetzt noch nicht die Zeit, ähnlich constituirte Körper auf diese Reaction hin zu untersuchen.

Monomethylorcin und Amylnitrit.

5 *g* Monomethylorcin (1 Mol.) wurden in 15 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, eine Auflösung von 2·5 *g* Ätzkati (1 Mol. entsprechend) in demselben Lösungsmittel zugegeben und die auf 0° abgekühlte Reactionsmasse mit 5 *g* Amylnitrit (1 Mol.) versetzt. Das Kaliumsalz schied sich viel langsamer als beim Orcin ab, erfüllte aber, als es bis zum folgenden Tage stehen gelassen wurde, die ganze Flüssigkeit mit grünen Krystallaggregaten, welche sich unter dem Mikroskop als bündelförmig vereinigte Nädelchen erwiesen. Die Ausbeute betrug 5 *g*. Aus den Mutterlaugen konnten nach Zusatz von Äther unreinere Mengen desselben Salzes erhalten werden. Beim Ansäuern der Lösung dieses Salzes in Wasser fielen einheitliche, braungelb gefärbte Nädelchen nieder, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren den Schmalzpunkt 119—120° zeigten.

0·1120 *g* Substanz lieferten bei 22° C. und 732 *mm* Druck 8·6 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2N(OCH_3)$	Gefunden
N	8·41	8·46

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit und Ätzkali auf Methylorcin schied sich ein grünes Kaliumsalz aus, das in Alkohol sehr schwer löslich ist. Beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung fallen weisse Flocken nieder, welche aus Benzol in Form von weissen Nädelchen krystallisirten. Dieselben schmelzen bei 184—185° und sind nach ihrer Analyse sicher kein Dinitrosomethylorcin.

0·1184 *g* Substanz lieferten 0·2712 *g* CO_2 und 0·0633 *g* H_2O.
0·1165 *g* Substanz lieferten bei 17·5° C. und 722 *mm* Barometerstand 7·8 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Diisonitrosomethylorcin	Gefunden
C........	48·95	62·47
H........	4·09	5·95
N........	14·32	8·64

Die Constitution dieses Körpers konnte wegen Materialmangel noch nicht aufgeklärt werden. Die Zahlen für den Stickstoff und Wasserstoff stimmen auf Methylmononitrosoorcin, während der Kohlenstoff allerdings stark abweicht. Wenn mir mehr Material zu Gebote steht, werde ich diesen Körper eingehender untersuchen.

Monomethylorcin und freie salpetrige Säure.

Orcin gibt, wie schon erwähnt, mit freier salpetriger Säure nur Dinitrosoorcin, einerlei, ob man ein oder zwei Moleküle derselben einwirken lässt. Nach den modificirten Angaben von Bridge[1] liess ich 2 Mol. Natriumnitrit in saurer Lösung auf 1 Mol. Monomethylorcin einwirken und konnte bisher nur das oben erwähnte Monomethylnitrosoorcin vom Schmelzpunkte 119—120° isoliren.

3·2 *g* Monomethylorcin (1 Mol.), 4·2 *g* Natriumnitrit ($2^1/_2$ Mol.) und 1·9 *g* Ätzkali (1 Mol.) wurden in 100 cm^3 Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und eine Mischung von

[1] Liebig's Ann. *277*, 85 (1893).

8·2 *g* concentrirter Schwefelsäure in 30 cm^3 Wasser ganz allmälig zufliessen lassen. Es war eine ziemlich starke Entwickelung von nitrosen Dämpfen bemerkbar und nach einiger Zeit scheidet sich ein helloranger Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird. Aus absolutem Alkohol öfters umkrystallisirt, schmelzen die Nadeln bei 119° bis 120° und geben mit alkoholischem Kali das charakteristische grüne Kaliumsalz, welches sich mit Amylnitrit und Kali direct aus Monomethylorcin gebildet hatte. Ein anderer Körper war bis jetzt nicht zu isoliren.

0·1364 *g* Substanz lieferten 0·2870 *g* CO_2 und 0·0666 *g* H_2O.
0·1452 *g* Substanz lieferten bei 21° C. und 726 *mm* Druck 11·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2N(OCH_3)$	Gefunden
C	57·46	57·38
H	5·40	5·44
N	8·41	8·60

Esterificirung von Nitrosoorcin.

5 *g* α-Mononitrosoorcin (die β-Mod. zeigt dieselbe Eigenschaft) wurden mit 20 cm^3 absolutem Methylalkohol übergossen und mit 1·5 cm^3 concentrirter wässeriger Salzsäure versetzt. Man erwärmt das mit kleinem Steigrohr versehene Kölbchen auf einem schwach siedenden Wasserbade, wobei in 10 bis 15 Minuten alles gelöst wird. Der Alkohol soll nur schwach sieden. Nach einer Viertelstunde setzt man 0·5 cm^3 Salzsäure in 4·5 cm^3 Methylalkohol gelöst zu und erwärmt weitere 20 bis 30 Minuten in derselben Weise. Von Zeit zu Zeit taucht man einen Glasstab in die Reactionsflüssigkeit und sieht zu, ob der rasch erstarrende Tropfen noch stark roth gefärbt ist. Solange dies der Fall ist, darf die Reaction nicht unterbrochen werden, denn die rothe Farbe rührt von β-Nitrosoorcin her. Unter dem Mikroskope kann man erkennen, wann die Hauptmenge umgesetzt ist. Die langen Blätter des entstandenen Monomethylnitrosoorcins sind dann nur noch mit verhältnissmässig wenigen

kleinen Kryställchen von Nitrosoorcin besetzt. Nun stellt man vom Wasserbade ab und lässt erkalten. Sehr kurze Zeit nach dem Herunternehmen erstarrt die Reactionsmasse zu einem Magma langer, dunkler, blätteriger Krystalle. Man saugt sie nach einiger Zeit ab, trocknet und hat bei gut geleiteter Operation 5 *g* Monomethylnitrosoorcin erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird auch hier der oben angegebene Schmelzpunkt erreicht. Reinigt man durch das Kaliumsalz, so ist der richtige Schmelzpunkt schon nach zweimaligem Krystallisiren erreicht. Die Mutterlaugen liefern nur noch sehr unreines Product.

0·1384 *g* Substanz lieferten 0·2897 *g* CO_2 und 0·0660 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2N(OCH_3)$	Gefunden
C........	57·46	57·09
H........	5·41	5·41

Das 3-Methoxy-5-Toluchinonoxim, welches nach den drei beschriebenen Methoden erhalten wurde, bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt,

$$\begin{array}{c} N.OH \\ \| \\ CH_3-\overset{5}{C}\diagup\overset{4}{}\diagdown\overset{3}{C}-OCH_3 \\ H\overset{6}{C}\diagdown\underset{1}{C}\diagup\overset{2}{C}H \\ \| \\ O \end{array}$$

dunkelbraungelbe, lange Blättchen vom Schmelzpunkte 119° bis 120°. Im Gegensatze zum Mononitrosoorcin ist es viel schwächer sauer als jenes und wirkt lange nicht mehr so heftig auf Alkalicarbonate ein. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es eine methoxylhaltige Base, welche weiter unten beschrieben ist und beim Behandeln mit Jodmethyl und Natriumalkoholat das später beschriebene Dimethylnitrosoorcin.

Das Methoxytoluchinonoxim besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit und wird aus fast allen Lösungsmitteln gut

krystallisirt erhalten, besonders aber aus denjenigen, welche es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter aufnehmen. Kaltes Benzol und besonders Chloroform lösen es fast sofort. Schwer löslich ist es in kaltem Petroläther vom Siedepunkt 60—70°, welcher in der Hitze indessen beträchtlich mehr aufnimmt und es beim Erkalten schön krystallisirt wieder ausscheidet. In absolutem, wie gewöhnlichem Alkohol, in Äther und in Eisessig ist es schon in der Kälte merklich, in der Siedehitze indessen weitaus beträchtlicher löslich und scheidet sich beim Abkühlen aus allen gut krystallisirt wieder aus.

Reduction des 3-Methoxytoluchinonoxims.

5 *g* Methoxytoluchinonoxim wurden fein gepulvert und in eine Lösung von 20 *g* Zinnchlorür in 50 cm^3 concentrirte Salzsäure, welche schwach erwärmt war, allmälig eingetragen. Es zerfliesst zum Theil und verwandelt sich in einen röthlichweissen Körper, welcher sich schwer in der Reductionsflüssigkeit auflöst und umso schwerer, je mehr Substanz bereits eingetragen ist. Schliesslich muss kurzes Aufkochen auf einem Drahtnetze oder längeres Erwärmen auf dem Wasserbade angewendet werden, um alles in Lösung zu bringen. — Diese schwere Reducirbarkeit bildet einen Gegensatz zum Mononitrosoorcin, das sich sehr leicht reducirt. Das später beschriebene Dimethylnitrosoorcin steht bei dieser Reaction in der Mitte, es wird leichter als Methoxytoluchinonoxim, aber schwerer wie Nitrosoorcin reducirt. Kurze Zeit nach der vollständigen Reduction des Methylnitrosoorcins tritt die sehr reichliche Abscheidung des Chlorhydrates einer Base ein, welches bald die Reactionsflüssigkeit erstarren macht. Nach 4 Stunden saugt man ab und krystallisirt das rohe salzsaure Salz aus verdünnter Salzsäure (4 cm^3 concentrirte Säure auf 10 cm^3 mit Wasser verdünnt) unter Zusatz von etwas Zinnchlorür und Thierkohle um. Zweckmässig kocht man die Lösung 5 Minuten lang und filtrirt sie. Sehr bald scheiden sich lange, dünne Blättchen ab, welche analysirt wurden.

0·1604 *g* Substanz lieferten 0·2950 *g* CO_2 und 0·0917 *g* H_2O.
0·2196 *g* Substanz lieferten 0·1649 *g* AgCl.
0·3610 *g* Substanz lieferten 0·4417 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_8ON(OCH_3).HCl$	Gefunden
C........	50·65	50·16
H........	6·35	6·37
Cl	18·71	18·57
OCH_3	16·36	16·16

Das salzsaure Methylamidoorcin ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt in langen, schmalen Blättchen, welche an den Enden meistens schief abgeschnitten sind. Beim längeren Stehen an der Luft tritt eine schwache röthliche Färbung auf. Beim Aufbewahren hält sich dieses Chlorhydrat weit besser und länger als das früher beschriebene salzsaure Amidoorcin.

Die Base dieses salzsauren Salzes scheidet sich in farblosen, charakteristisch aussehenden Kryställchen bei Versetzen der wässerigen Lösung mit Sodalösung oder wenig Kali ab. Im Überschusse caustischen Alkalis ist sie löslich, wie es die Formel

NH_2 (4), CH_3 (5), OCH_3 (3), H (6), H (2), OH (1)

(3-Methoxy-4-Amido-5-Methylphenol)

verlangt. Die alkalische Lösung dieser Base absorbirt ebenfalls begierig Sauerstoff und scheidet nach kurzer Zeit einen hochrothen Körper aus, mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin. Bei genügender Vergrösserung sieht man sehr feine, gebogene, rothe Nädelchen, besonders wenn man eine verdünnte alkalische Lösung sich oxydiren liess. Dieser Körper wird sich höchstwahrscheinlich durch Methylirung der Substanz, welche durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur oxydirten alkalischen Lösung des Amidoorcins ausfiel, herstellen lassen. Mit der Untersuchung dieser Basen und ihrer

Oxydationsproducte bin ich soeben beschäftigt. — Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Base reducirt, allerdings nicht mit der Heftigkeit, wie von Amidoorcin. Auch mit Eisenchlorid und Salpetersäure gibt das Chlorhydrat dieser Base ähnliche Färbungen wie salzsaures Amidoorcin.

Dimethylnitrosoorcin.

Beim Behandeln von Methoxytoluchinonoxim mit Natriumalkoholat und Jodmethyl entsteht Dimethylnitrosoorcin. Dieser Körper enthält zwei Methoxylgruppen, liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die soeben beschriebene einfach methoxylirte Base und mit concentrirter Salpetersäure ein später beschriebenes Dinitroderivat, welches ebenfalls nur noch eine Methoxylgruppe enthält. Aus diesen Thatsachen geht unzweideutig hervor, dass die eine bei der Methylirung mit Jodmethyl eingetretene Methoxylgruppe am Stickstoff sitzt, und somit kommt dem Körper folgende Constitution zu:

```
              N.OCH3
                ||
               /4\
      CH3—  |5    3|—OCH3
            |      |
        H   |6    2|  H
               \1/
                ||
                O
```

(3-Methoxy-5-Toluchinonoximmethyläther.)

5 *g* Methoxytoluchinonoxim wurden mit 25 cm^3 absolutem Methylalkohol übergossen und 5 *g* Jodmethyl, sowie eine Auflösung von 0·75 *g* met. Natrium in Methylalkohol zugegeben. Die Reactionsflüssigkeit wurde bis zum Neutralwerden unter Rückfluss gekocht, dann wenig Wasser zugegeben und der Methylalkohol abdestillirt. Nun wurde mit mehr Wasser versetzt und 6—8 mal ausgeäthert. Der ätherischen Lösung entzieht man mit zweiprocentiger Natronlauge etwas unverändertes Methylnitrosoorcin und verdampft alsdann den Äther fast ganz. Aus der sehr concentrirten ätherischen Lösung scheiden sich Krystalle, mit öliger Substanz vermischt, ab. Man stellt einige Zeit an einen kühlen Ort, streicht dann das Magma auf Thon und wäscht es vorsichtig mit wenig Äther, wodurch fast alles

Öl entfernt wird. Es bleiben circa 3 *g* gelbliche, nadelförmige Krystalle zurück, welche sich aus heissem Petroläther vom Siedepunkt 60—70° gut krystallisiren lassen. Die Analyse stimmte auf Dimethylnitrosoorcin und eine Methoxylbestimmung ergab die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen.

0·1414 *g* Substanz lieferten 0·3059 *g* CO_2 und 0·0754 *g* H_2O.
0·1843 *g* Substanz lieferten 0·4590 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5ON(OCH_3)_2$	Gefunden
C........	59·64	59·01
H........	6·09	5·95
OCH_3....	34·25	32·89

Bei der Methoxylbestimmung entstand während des Filtrirens des Jodsilbers ein kleiner Verlust, welcher den Fehler bedingt, indessen kann kein Zweifel über das Vorhandensein zweier Methoxyle entstehen, da einer Methoxylgruppe 17·12% OCH_3 entsprechen würde.

Das Dimethylnitrosoorcin (3-Methoxy-5-Toluchinonoximmethyläther) krystallisirt in langen, orangegelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Krystallisiren bei 118° schmolzen, nachdem schon bei circa 110° Sinterung bemerkbar war. Es ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich. Ligroin vom Siedepunkt 60—70° löst in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheidet es beim Erkalten wieder aus. Im Röhrchen lässt es sich leicht destilliren. Verdünnte Natronlauge nimmt es in der Kälte nicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, indem sie sich rothorange färbt; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird die Flüssigkeit goldgelb. Mit Salpetersäure (2 : 1) entsteht das weiter unten beschriebene Monomethyldinitroorcin. Mit Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich Dimethylnitrosoorcin zu dem schon beschriebenen salzsauren Methylamidoorcin reduciren. Dies Chlorhydrat ergab bei der Analyse, wie nach seinem Verhalten vorauszusehen war, stimmende Zahlen.

0·1458 g Substanz lieferten 0·2670 g CO_2 und 0·0821 g H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_8ON(OCH_3).HCl$	Gefunden
C	50·65	49·94
H	6·35	6·27

Sowohl das salzsaure Salz, als auch die freie Base hatten unter dem Mikroskope dasselbe Aussehen, wie die früher beschriebenen Körper. Beim Zusatz von Natronlauge zum salzsauren Salze schied sich nach kurzem Stehen an der Luft auch der früher erwähnte rothe Körper aus. Gleichzeitig mit der Reduction war also auch Verseifung der einen Methoxylgruppe eingetreten

$$C_8H_8O_2N.OCH_3 + H_4 + HCl = C_8H_9O_2NH_2.HCl + CH_3.OH.$$

Nach einem isomeren Dimethylnitrosoorcin wurde gesucht, aber keines gefunden. Die Reactionsflüssigkeit, aus welcher das beschriebene Dimethylorcin ausgeäthert wurde, schied nach einiger Zeit einen rothen Körper aus, welcher nicht in den Äther ging und in Alkali ebenfalls unlöslich ist. Dieser kann schon deswegen kaum ein einfaches Dimethylnitrosoorcin sein, weil er bei 200° noch nicht geschmolzen ist. Er gleicht in allen Eigenschaften dem schon zweimal erwähnten rothen Producte, welches sich bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Monomethylamidoorcin an der Luft bildet. Seine Entstehung bei der Methylirung des Methoxytoluchinonoxims ist leicht zu verstehen. Das Natriumalkoholat wirkt reducirend auf einen Theil des Toluchinonoxims, indem Methylamidoorcin entsteht, und diese Base, welche in alkalischer Lösung ist, wird an der Luft alsbald zu dem rothen Körper oxydirt. Als Dimethylnitrosoorcin mit Natriumalkoholat ohne Zusatz von Jodmethyl einige Stunden gekocht, dann mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt wurde, schied sich nach kurzem Stehen der wässerigen Lösung an der Luft derselbe rothe Körper in viel grösserer Menge aus.

Nitrirung des Dimethylnitrosoorcins.

4 *g* Dimethylorcin wurden fein gepulvert und in eine Mischung von 16 *g* concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) und 8 *g* Wasser allmälig eingetragen. Das Pulver ballt sich zusammen und geht durch tüchtiges Umschütteln in Lösung, während mit Wasser äusserlich gekühlt wird. Die Flüssigkeit färbt sich hochroth und schon beim Zugeben der letzten Hälfte des Dimethylnitrosoorcins scheidet sich das Nitroderivat aus, welches alsbald die ganze Reactionsflüssigkeit erfüllt. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wurde mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und der Niederschlag nach weiterem einstündigen Stehen abgesaugt. Es waren 4 *g* Rohproduct entstanden, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

0·1353 *g* Substanz lieferten 0·1468 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O_2(NO_2)_2$	Gefunden
OCH_3	13·59	14·33

Dem Dinitromonomethylorcin kommt eine der beiden Formeln

$$\text{I: Benzolring mit } NO_2 \text{ (oben)}, -OCH_3, -NO_2, OH \text{ (unten)}, H, CH_3- \quad \text{oder} \quad \text{II: } NO_2 \text{ (oben)}, -OCH_3, H, OH \text{ (unten)}, NO_2-, CH_3-$$

zu, von welchen ich die erste wegen der Analogie mit dem S. 176 beschriebenen Dinitroorcin bevorzuge. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in gelben, rechteckigen Krystallen, welche bei 142—143° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich. Absoluter Alkohol löst in der Kälte wenig, in der Hitze leicht, und ähnlich verhält sich Äther. Benzol nimmt es schon in der Kälte ziemlich reichlich, noch leichter beim Erwärmen auf.

Chloroform löst es spielend, während Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur und auch in der Siedehitze nur geringes Lösungsvermögen für die Verbindung besitzt. Sodalösung wird unter starkem Aufbrausen zersetzt.

Einwirkung von Nitrosoorcinsilber auf Jodmethyl.

Bei der Einwirkung von Nitrosoorcinsilber auf Jodmethyl, welches mit viel absolutem Äther verdünnt ist, entsteht ein Körper, welcher bei der Reduction salzsaures Amidoorcin liefert. Derselbe kann daher nichts anderes sein, als in der Isonitrosogruppe methylirtes Oxytoluchinonoxim:

$N.OCH_3$ / CH_3—, —OH / H, H / O

Es folgt daraus auch, dass das Metallatom der Nitrosoorcinsalze an dem Sauerstoffatome sitzt, welches mit dem Stickstoffatome verbunden ist.

5 *g* scharf getrocknetes und feingepulvertes Nitrosoorcinsilber wurde in 100 *cm*³ absolutem Äther aufgeschlemmt und mit 3 *g* Jodmethyl, welches über Quecksilber destillirt war, versetzt. Gleichzeitig wurde äusserlich mit Eiswasser gekühlt. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt und die ätherische Lösung, nachdem sie mit dem gleichen Volumen Petroläther (Siedepunkt 60—70°) versetzt war, verdunstet. Diese Lösung scheidet allmälig gelbe Krystalldrusen aus, welche, mehreremale aus hochsiedendem Petroläther krystallisirt, den Schmelzpunkt 117° zeigen. Dem Jodsilber ist stets noch Oximäther beigemischt und desshalb wird es mit Petroläther ausgekocht.

0·1165 *g* Substanz lieferten 0·2465 *g* CO_2 und 0·0569 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2N(OCH_3)$	Gefunden
C	57·46	57·71
H	5·41	5·43

Der Oxytoluchinonoximäther bildet schwach gelbgefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkte 117°. In kaltem Benzol ist er schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten aus. In absolutem Alkohol und Eisessig löst er sich leicht, in Chloroform momentan auf, auch Äther nimmt ihn ziemlich leicht auf. In Wasser ist der Körper in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter löslich und krystallisirt beim Abkühlen aus. — Sodalösung wird unter Aufbrausen zersetzt. Aus der ätherischen Lösung fällt durch Zusatz von alkoholischem Kali ein gelbrothes Kaliumsalz aus.

Dieser Körper ist isomer mit dem aus Monomethylorcin und Amylnitrit, sowie aus Mononitrosoorcin, Methylalkohol und Salzsäure erhaltenen Methoxytoluchinonoxim. Er unterscheidet sich durch sein Verhalten bei der Reduction wesentlich von demselben, indem er dabei seine Methoxylgruppe abspaltet und salzsaures Amidoorcin liefert. Das Methoxytoluchinonoxim wird aber zu einer Base reducirt, welche noch eine Methoxylgruppe enthält. Sodann zersetzt der Oxytoluchinonoximäther in der Kälte Alkalicarbonate unter Aufbrausen, während das Methoxytoluchinonoxim erst allmälig von demselben gelöst wird. Es scheint der Oximäther also stärker sauer zu sein, wodurch die bei der Esterificirung des Nitrosoorcins geäusserte Ansicht, dass das Phenolhydroxyl durch die orthoständige Oximidogruppe eine Verstärkung seines sauren Charakters erhält, bestätigt erscheint. Nichtsdestoweniger ist man durch die Entstehungsweise des Oxytoluchinonoximäthers gezwungen, anzunehmen, dass in den Salzen des Nitrosoorcins das Metallatom am Sauerstoff der Oximidogruppe sitzt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds

(II. Mittheilung)

von

Dr. **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Das Valeraldol.

In meiner ersten Mittheilung über das Valeral[1] habe ich als Einwirkungsproduct des alkoholischen Kalis auf Isovaleraldehyd neben dem durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen des Aldehyds hervorgehenden Dimethyl-2,6-Hepten-3-Methylal-3 $C_{10}H_{18}O$ den Körper $(C_5H_{10}O)_n (= C_{10}H_{20}O_2?)$ beschrieben, die vollständige Aufklärung seiner Constitution ferneren Versuchen anheimstellend. Die nächstliegende Annahme war wohl die, dass diese Verbindung das vom Valeral derivirende Aldol sei und die Condensation in zwei aufeinander folgenden Phasen vor sich gehe: Aneinanderlagerung zweier Moleküle Valeral zum Aldol, dann Bildung des ungesättigten Aldehyds durch Wasserentziehung. Daraus folgte die Möglichkeit, durch passende Wahl der Bedingungen die Condensation nur bis zur Bildung des Aldols schreiten zu lassen und dies so in grösserer Menge zu isoliren. Ich versuchte daher, in der Absicht, einerseits mehr von dem besagten Körper zu erhalten, anderseits schon durch die Art der Entstehung einen Anhaltspunkt für die Constitution zu gewinnen, das condensirende Agens in mildester Form anzuwenden.

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 126 ff.

In 50 *g* Valeral wurden bei möglichst niederer Temperatur (10—15°) — bei tieferen Temperaturen findet, wie bereits früher erwähnt, keine Einwirkung statt — von einer 10% alkoholischen Kalilösung so lange zutropfen gelassen, bis der Geruch nach Valeral gerade verschwunden ist. Dies war nach Eintragen von etwa 10 *g* — dem fünften Theil der sonst von mir angewandten Menge des Agens — der Fall. Die Flüssigkeit hatte auffallend dickliche Consistenz angenommen, ohne sich gelb zu färben. Es wurde sogleich — noch unter Kühlung — das Kali neutralisirt, das Reactionsproduct mit Wasser gut gewaschen und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde das dicke, farblose, schwach nach Valeral riechende Öl im luftverdünnten Raume ($b = 17$ *mm*) fractionirt. Hiebei ging zunächst unverändertes Valeral über, dann aber destillirte — ohne dass eine Fraction beim Siedepunkte des $C_{10}H_{18}O$ (80°) erhalten wurde — das gesammte Product bei 120—122°. Im Kolben blieb nichts Höhersiedendes zurück.

Nach nochmaliger Destillation erwies sich der Körper als analysenrein. Siedepunkt 120° bei 18 *mm*.

I. 0·2440 *g* Substanz gaben 0·2526 *g* H_2O und 0·6249 *g* CO_2.
II. 0·1985 *g* Substanz gaben 0·2065 *g* H_2O und 0·5082 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_{10}O$
	I.	II.	
H	11·51	11·56	11·62
C	69·84	69·82	69·76

Der Körper stellt also wieder ein neues Polymeres des Valerals vor, und zwar ein in allen seinen Eigenschaften von dem früher beschriebenen — Siedepunkt (18 *mm*) 140—146° — scharf unterschiedenes. Er ist dick, farblos, von schwachem, etwas an Valeral erinnernden Geruch, reagirt neutral, oxydirt sich nicht beim Stehen an der Luft und wird, in Röhren eingefüllt, beim längeren Aufbewahren so zäh, dass er nicht mehr fliesst. Zur Krystallisation habe ich ihn nicht bringen können. Die Untersuchung dieses Körpers hat mich dazu geführt, ihm

— wie das Folgende zeigen wird — mit Sicherheit die Formel eines Valeraldols

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-CH_2-CHOH-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

(Dimethyl-2, 6-Heptan-4ol-Methylal-3)

beizulegen.

Was zunächst die Darstellung des Körpers anlangt, so erwies sich seine Bereitung mit alkoholischem Kali als sehr precär. Findet nämlich bei der Einwirkung des condensirenden Agens eine etwas lebhaftere Erwärmung statt, oder wird ein wenig mehr als die zur Bildung des Aldols gerade nöthige Menge Alkalis zutropfen gelassen, ja, bleibt nur das einmal entstandene Product — selbst in der Kälte — längere Zeit mit der kalischen Flüssigkeit in Berührung, so geht die eingeleitete Reaction weiter und das Aldol wandelt sich in die beiden von mir beschriebenen Condensationsproducte um. Dies ist auch der Grund, warum mir die Bildung dieses intermediär entstehenden und unbeständigen Zwischenproductes bei meinen früheren Versuchen — da ich mehr Kali anwandte und länger stehen liess — entgangen war.

Theils um mir auf anderem Wege besser dieses Aldol zu verschaffen, theils auch um alte, oft sich widersprechende Angaben in der Literatur des Valerals zu überprüfen, habe ich andere Condensationsmittel versucht und damit meinen Zweck erreicht.

So bewirkt trockene Potasche (Gäss und Hell 1875) mit Valeral, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, Bildung meines Aldols, und ist die von den genannten Autoren gemachte Annahme,[1] dass dieses »polymere zähe Öl die trimoleculare Modification mit Sauerstoffbindung sei«, also nicht richtig. Die auf gleiche Weise zu erhaltenden Krystalle von Bruylants[2] konnte ich nicht beobachten. Bei längerem Stehen mit Valeral liefert auch trockene Potasche den ungesättigten Aldehyd

[1] Ber. 8, 369; Dissertation, Freiburg i. B., 1876.

[2] Ber. 8, 414.

$C_{10}H_{18}O$, wie ich aus einer von Herrn Hofrath Lieben vor Jahren angesetzten und mir gütigst zur Verfügung gestellten Probe entnehmen konnte. Wie trockene Potasche wirkt concentrirte Potaschelösung. Bei Zimmertemperatur entsteht Aldol; desgleichen durch wenig verdünnte Natronlauge in der Kälte. Natriumacetat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei Wasserbadwärme unter langsamer Aldolbildung, beim höheren Erhitzen (140° im Rohr) unter Bildung der beiden Condensationsproducte. Als bestes Mittel zur Aldoldarstellung erweist sich festes Ätzkali, das Borodin schon 1872 zu einem »polymeren, zähen Öl, das dem Wurtz'schen Aldol an die Seite gestellt werden kann«, geführt hatte. Doch kann ich seine Angabe,[1] dass die Bildung bei 0° verlaufe, nicht bestätigen — da ich bei so tiefen Temperaturen eine Einwirkung nie erzielte — auch erhielt ich nie das Product in fester Form. Zweckmässig verfährt man so:

In Valeral wird bei gewöhnlicher Temperatur ganz wenig festen Kalis eingetragen. Nach wenigen Minuten findet lebhafte Erwärmung statt, und es muss rasch und ausgiebig gekühlt werden. Wenn die von fortwährender Erwärmung begleitete Reaction zu Ende ist, ist die Flüssigkeit ausserordentlich dick geworden und hat den Geruch nach Valeral verloren. Es wird — noch in der Kälte — Wasser zugesetzt, mit Kohlensäure neutralisirt, mit Wasser gut gewaschen und das Öl getrennt. Ich habe mich späterhin stets dieser Darstellungsweise, welche den gesammten Aldehyd quantitativ in reines Aldol umsetzt, bedient und das entstandene Product zu vielfachen Versuchen direct ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Reinigung durch Destillation im Vacuum begegnet nämlich grossen Schwierigkeiten und ist oft mit bedeutenden Verlusten verbunden. Denn während sich manchmal das Aldol im luftverdünnten Raume leicht destilliren lässt, zerfällt es zu anderen Malen beim Erhitzen im Vacuum — selbst in sehr gutem — vollständig und glatt im monomolecularen Valeral. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist mir nicht ganz klar. Vielleicht ist der Zerfall durch eine verunreinigende Spur

[1] Ber. 5, 481; 6, 983.



anhaftenden Alkalis oder Säure bedingt. Die ganz gleichen auffälligen Erscheinungen haben übrigens Brauchbar[1] und Franke[2] bei der Vacuumdestillation des Isobutyraldols beobachtet. Man pflegte sonst solchen ausnehmend leichten Zerfall in die Componenten einer durch Sauerstoff bewirkten Verkettung der Einzelmoleküle zuzuschreiben, es zeigt sich aber, dass derselbe auch bei Körpern eintritt, denen unzweifelhaft ununterbrochene Kohlenstoffkette zuzuschreiben ist.

Anders verhält sich das Valeraldol beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Im Gegensatz zu seinem Analogon aus Isobutyraldehyd, welches auch hiebei glatt in monomolecularen zerfällt,[3] liefert es dadurch neben wenig Valeral hauptsächlich den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und etwas von höherem Condensationsproduct. Die gleiche Umwandlung erleidet es durch Erhitzen mit einem Tropfen Schwefelsäure. Überhaupt ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser aus diesem Körper unter Bildung von $C_{10}H_{18}O$ sehr ausgeprägt. Stehenlassen des Aldols mit etwas Alkali oder Säure bewirkt diesen Wasseraustritt, im letzteren Falle auch unter geringem Zerfall in Valeral.

Schon dieses Verhalten wies deutlich auf den Aldolcharakter der Verbindung hin, aus welchem sich die Begierde zur Bildung des Isopropylisobutylakroleïns leicht erklärt:

$$(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH\underline{OH-\overset{\overset{COH}{/}}{C}H}-CH = (CH_3)_2-H_2O =$$

$$(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH = \underset{\underset{COH}{\diagdown}}{C}-CH = (CH_3)_2.$$

Doch ist es mir auch gelungen, andere Beweise für diese Auffassung zu erbringen.

Oximirung.

15 *g* Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 643.

[2] Ebenda, 674.

[3] Ebenda, 639.

einige Stunden stehen gelassen, nach Abdestilliren des Alkohols das entstandene Reactionsproduct ausgeäthert und dann im Vacuum fractionirt. Hiebei resultirt eine im Siedepunkte dem Valeraldoxim entsprechende, dann eine nach Siedepunkt und Eigenschaften mit dem von mir früher erhaltenen[1] Oxime des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ identische Fraction, endlich geht (bei 169° unter 25 *mm* Druck) ein ausserordentlich dickes, fast farbloses, eigenthümlich riechendes Öl über, das aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Es stellt nach der Analyse das Oxim des Aldols vor.

0·4418 *g* Substanz gaben 0·4442 *g* H_2O und 1·0438 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO_2$
H........	11·18	11·23
C........	64·43	64·17

Die Begierde des Aldols, Wasser abzuspalten, erhält sich auch in diesem seinen Derivat. Schon bei nochmaliger Destillation im Vacuum erniedrigt sich der Siedepunkt des Oxims bedeutend und das Destillat besteht schon zum grossen Theile aus dem Oxim des ungesättigten Aldehyds, wie die Analyse lehrt:

0·3362 *g* Substanz gaben 0·3370 *g* H_2O und 0·8410 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_{21}NO_2$	$C_{10}H_{19}NO$
H.......	11·15	11·23	11·24
C.......	68·22	64·17	71·00

Beim Behandeln des Oxims mit Essigsäureanhydrid findet wohl Nitrilbildung statt, gleichzeitig verläuft die Wasserabspaltung aber auch in der anderen Weise und es resultirt das von mir schon früher beschriebene[2] Nitril der Säure $C_{10}H_{18}O_2$, mit dem es leicht identificirt werden konnte.

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 136.

[2] Ebenda, 17, 140.

Oxydation.

Dieselbe bietet eine weitere Stütze für die Annahme der Aldolconstitution. Mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung oxydirt, ergab der Körper bei Isolirung der entstandenen Oxydationsproducte neben einer nicht zu kleinen Menge mit Wasserdampf flüchtiger Säuren — durch Oxydation von Spaltungsproducten entstanden — einen dicken, nicht flüchtigen, stark sauren Syrup, der nach monatelangem Stehen fest wurde. Der so erhaltene compacte. weisse Kuchen wurde gut abgepresst und im Vacuum über festem Kali stehen gelassen. Die neue fixe Säure zeigte dann den Schmelzpunkt bei 56° und erwies sich bei der Analyse als die reine erwartete Oxysäure.

0·1520 *g* Substanz gaben 0·1415 *g* H_2O und 0·3550 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$
H........	10·60	10·63
C........	63·70	63·82

Die Oxydation war also hauptsächlich im Sinne der Gleichung verlaufen:

$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.\overset{\diagup CHO}{CH}.CH.(CH_3)_2 + O =$$

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CHOH.\overset{\diagup COOH}{CH}.CH.(CH_3)_2.$$

Eine Säure, der eben diese Constitution (2, 6-Dimethyl-4-Heptanol-3-Methylsäure) beigelegt wird, ist bereits als αi-Propyl-βi-Butylhydracrylsäure von Hantzsch und Wohlbrück[1] beschrieben worden, aber die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften — Schmelzpunkt 120°, seidenglänzende Nadeln, Sublimirbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen — stehen nicht in Einklang mit meinen Beobach-

[1] Ber. 20, 2337; Ann. 249, 65.

tungen. Dennoch glaube ich, die obige Formel für meine Säure beibehalten zu dürfen. Denn auch Franke hat sich bei der Untersuchung[1] seiner β-Oxycaprylsäure $C_8H_{16}O_3$ — die ein genaues Analogon der meinen vorstellt und deren Constitution zweifellos feststeht — im Gegensatze zu den Angaben von Hantzsch-Wohlbrück befunden, desgleichen Reformatzky,[2] und letzterer hat auch nachgewiesen, dass den von Hantzsch als Hydracrylsäuren angesprochenen Oxysäuren thatsächlich eine andere Constitution zukommen dürfte.

Ich habe auch versucht, die Hydroxylgruppe im Molekül des Aldols durch Darstellung eines Acetylderivates nachzuweisen. Mehrere darauf abzielende Versuche blieben aber insoferne erfolglos, als das einwirkende Agens — Acetylchlorid — eine Wasserabspaltung hervorruft und als Reactionsproduct stets der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ resultirt.

Der leichte Austritt der Hydroxylgruppe ist auch der Grund, warum die Reduction des Aldols nicht die gewünschten Resultate ergab. Dieselbe sollte zu einem β-Glycol führen — demselben, das aus Valeral selbst darzustellen ich mich vergeblich bemüht habe — dessen Studium viel Interesse erweckt hätte. Doch alle von mir angewandten Reductionsmittel (Eisen und Essigsäure, Natriumamalgam in saurer alkalischer und neutraler Lösung, Aluminiumamalgam, Natrium in alkoholischer, durch Essigsäure genau neutral gehaltener Lösung) bewirken, insoferne sie das Aldol angreifen, neben geringem Zerfall in Valeral hauptsächlich Wasserabspaltung unter Bildung des $C_{10}H_{18}O$, und ich habe diese Körper, sowie deren Reductionsproducte nachweisen können, nie aber das gewünschte Glycol erhalten.

Schwierigkeiten dieser Art ist Brauchbar[3] bei der Acetylirung und Reduction des Isobutyraldols nicht begegnet — aber Wurtz bei der Reduction des Aldols[4] —, wohl weil das Fehlen der Methylengruppe im Isobutyraldehyd eine Wasserabspaltung aus seinem Aldol unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes

---

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 92.

[2] Ber. 28, 2842; siehe auch Barylowitsch, ebenda 2464.

[3] Monatshefte für Chemie, 17, 644 f.

[4] J. pr. Ch., N. F., 5, 457; 7, 322.

nicht leicht möglich macht, wofür hier wieder die Tendenz zur Bildung des Glycols auftritt.[1]

Durch die hier beschriebenen Versuche zum Studium des Valeraldols bin ich von der Untersuchung des Eingangs erwähnten, bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Valeral entstehenden Körpers von der Formel $(C_5H_{10}O)_n$ ein wenig abgelenkt worden. Auf diese Verbindung bezieht sich zweifelsohne eine vor kurzem erschienene Notiz von A. Reychler,[2] der dieses Polymere als Hauptproduct beim vierstündigen Erhitzen von Valeral mit Potasche erhalten hat, ohne hiebei auch auf den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ zu stossen. Die letztere Angabe kann ich nach Wiederholung seiner Versuche nicht bestätigen. Man erhält auch auf dem von Reychler eingeschlagenen Wege das Condensationsproduct $C_{10}H_{18}O$ und jenen bei 140—146° im Vacuum siedenden Körper $(C_5H_{10}O)_n$, dessen Eigenschaften im Übrigen Reychler in vollster Übereinstimmung mit meinen Angaben beschreibt. Wenn nun Reychler für diese Verbindung die Formel des Aldols glaubhaft machen will, so lässt sich dagegen anführen, dass diese Formel mit Sicherheit einem anderen, von dem besagten Körper völlig verschiedenen Producte zukomme.

Und wenn endlich Reychler vermuthet, aus dem Valeraldol durch Wasserabspaltung im Sinne 1 zur Gruppe der Terpene gelangen zu können,

```
              (CH3)2
               ||
               CH
               |
              C|H'
             / |  \
            / 2|   \
     CH|O|H    |    CH|O'
     ‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾      |       1
      CH2             CH|3
          \          /
           \        /
              CH
              |
              CH3
```

---

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 642.

[2] Ber. 1896, Ref. 1152; Bull. soc. chim., (3) 15, 970—973.

so ist diese allerdings verlockende Combination, die auch mir eine Zeit lang vorgeschwebt hat, dadurch erklärlich, dass der genannte Forscher eben nicht das wahre Aldol in Händen gehabt hat, sonst würde er bald erkannt haben, dass es wohl leicht Wasser abspaltet, aber im Sinne von 2.

Ich hoffe übrigens bald auch über die Constitution des noch fraglichen Körpers entscheidende Versuche mittheilen zu können.

Es ist mir ein Bedürfniss, Herrn Hofrath Lieben für das rege, meinen Versuchen zugewandte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

VIII. SITZUNG VOM 11. MÄRZ 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. 1, Heft VIII—X (October bis December 1896).

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Druckwerk: Die Liparischen Inseln. VII. »Stromboli« vor.

Der Secretär verliest ein Schreiben des k. u. k. Generalconsuls in Bombay, Herrn E. O. Rémy-Berzencovich v. Szillas, vom 20. Februar l. J., worin derselbe die Versicherung ausspricht, dass dieses Consulat bestrebt sein wird, den Intentionen der kaiserl. Akademie der Wissenschaften entsprechend die zum Studium der in Bombay herrschenden Beulenpest daselbst angelangten Mitglieder der Wiener medicinischen Schule in den verschiedenen Fach- und sonstigen Kreisen bestmöglichst zu unterstützen und dahin zu wirken, dass den Forschern zum Zwecke bakteriologischer und pathologischer Untersuchungen sowohl von Seite der Municipalität, als von den Sanitätsbehörden grössere Localitäten zur Verfügung gestellt werden.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Toldt überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit von den Doctoren M. Steinlechner und C. Tittel unter dem Titel: »Der Musculus ventricularis des Menschen«.

IX. SITZUNG VOM 18. MÄRZ 1897.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt den VI. Band des im Wege des k. u. k. Ministeriums des Äussern eingelangten italienischen Druckwerkes: »Le Opere di Galileo Galilei«.

Der Secretär verliest ein Schreiben ddo. Bombay 27. Februar l. J., in welchem die Mitglieder der ärztlichen Expedition an die kaiserliche Akademie über ihre Ankunft in Bombay am 20. Februar und den ihnen von Seite des k. u. k. General-Consulates daselbst an Bord des »Imperator« bereiteten Empfang, sowie über die freundliche Aufnahme berichten, die ihnen von Seite des Gouverneurs, der Municipalität und der Sanitätsbehörden von Bombay zu Theil wurde, deren Zuvorkommenheit sie auch die Zuweisung von drei ihren Zwecken entsprechenden Arbeitsräumen in einer dortigen High-School verdanken. Sämmtliche Mitglieder der Mission sind in demselben Hôtel (Esplanade) untergebracht, ihr Befinden ist ein gutes.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Anton Wagner, Regimentsarzt an der k. u. k. Theresianischen Militär-Akademie in Wiener-Neustadt, unter dem Titel: »Monographie der Gattung *Pomatias* Studer«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über Dirichlet's Beweis des Satzes, dass jede unbegrenzte ganzzahlige arithmetische Progression, deren Differenz zu ihren Gliedern theilerfremd ist, unendlich viele Primzahlen enthält«.
2. »Über eine zahlentheoretische Aufgabe«.

Herr Dr. Alois Kreidl, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Experimentelle Untersuchungen über das Wurzelgebiet des Nervus glosso-pharyngeus, Vagus und Accessorius beim Affen.«

Herr Dr. Jos. Ritter Lorenz v. Liburnau, k. k. Sections-Chef i. R., überreicht eine Abhandlung: »Über eine fossile *Halimeda* aus dem Flysch bei Salzburg«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. VII. »Stromboli«, Prag, 1896; Folio.

Le Prince Albert I[er], Prince souverain de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht. Publiés sous la direction avec le concours de M. Jules Richard, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule XI. Contribution à l'étude des Stellérides de l'Atlantique Nord (Golfe de Gascogne, Açores, Terre Neuve), par M. E. Periere. (Avec 4 Planches.) Monaco, 1896; Folio.

Le Opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli Auspicii Sua Maestà il Re d'Italia. Volume VI. Firenze, 1896; 4°.

Arth G., Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles des minerais de fer, des fontes des aciers et des fers. Paris, 1897; 8°.

Astl-Leonhard H., Ein deutsches Testament. Die Natur als Organismus. Wien, 1897; 8°.

Bělohoubek A., M. Louis Pasteur (Biographie in čechischer Sprache). Prag, 1897; 8°.

Demoulin A., Mémoire sur l'application d'une méthode vectorielle à l'étude de divers systèmes de droites (Complexes, Congruences, Surfaces réglées). Bruxelles, 1894; 8°.

Draghicénu M. M., Les Tremblements de Terre de la Roumanie et des pays environnants. Bukarest, 1896; 8°.

Socolow S., Nouvelles Recherches Astronomiques. Moscou, 1896; 8°.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. IV. BIS VI. HEFT.

JAHRGANG 1897. — APRIL BIS JUNI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TAFELN UND 1 TEXTFIGUR.)



WIEN, 1897.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

INHALT

des 4. bis 6. Heftes April bis Juni 1897 des CVI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 Mk. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

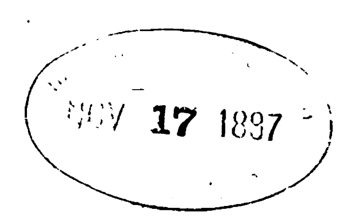
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



X. SITZUNG VOM 1. APRIL 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. II. a., Heft VIII—X (October bis December 1896); Monatshefte für Chemie, Bd. 18, Heft I (Jänner 1897).

Herr Dr. Bruno Bardach übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium des pathologischen Institutes der königlichen Charité in Berlin über die Gerinnungsursache erhitzter Milch.

Der Secretär legt eine Arbeit von Dr. Lazar Car, Privatdocent an der königl. Franz Josef-Universität in Agram: »Über den Mechanismus der Locomotion der Pulmonaten« vor.

Das w. M. Herr Sigm. Exner legt eine im physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchung von Dr. J. Zanietowski aus Krakau vor, betitelt: »Graphische Studien über die Erregbarkeitsverhältnisse im Elektrotonus«.

Herr Prof. Dr. Josef Schaffer in Wien überreicht eine vorläufige Mittheilung: »Über die Drüsen der menschlichen Speiseröhre«.

Über die Gerinnungsursache erhitzter Milch

von

Dr. Bruno Bardach.

Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin.

Dass frische Milch durch starkes Erhitzen zur Gerinnung gebracht werden kann, ist eine bekannte Thatsache; die Ursache dieser Gerinnung ist jedoch nicht aufgeklärt. Unter Anderen haben auch Cazeneuve und Haddon[1] diese Gerinnungserscheinung studirt und zu erklären versucht. Bei ihren diesbezüglichen Untersuchungen hatten sie das Verhalten sowohl einstündig auf 130° erhitzter, sowie durch 7 Stunden gekochter und schliesslich auch 15stündig am Wasserbad erhitzter Milch berücksichtigt und mit dem Verhalten analog behandelter alkalischer Lactoselösungen von bestimmter Zusammensetzung verglichen.

Das Ergebniss dieser Versuche war, dass sie die von Hoppe-Seiler[2] erkannte Ameisen- und Milchsäurebildung bei dem Erhitzen von Lactose in Gegenwart von Alkali nicht nur bei ihren auf verschiedene Temperaturen erhitzten alkalischen Lactoselösungen, sondern auch in analog erhitzter Milch hinsichtlich der Ameisensäure nachwiesen.

Behufs Nachweis grösserer Mengen Ameisensäure hatten sie eine 14stündig am Wasserbad erhitzte, eine 7stündig gekochte und schliesslich auch eine einstündig auf 130° erhitzte Lactoselösung nach vorhergehendem Versetzen mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Analog waren sie bei der

---

[1] Compt. rend. de l'acad. d. sciences, 1895, p. 1272.

[2] Dessen med.-chem. Untersuch., 4. Heft.

Milch verfahren, nur dass bei der einstündig auf 130° erhitzten Milch ohne vorhergehenden Zusatz von Schwefelsäure destillirt wurde.

Die nun in allen diesen Fällen nachgewiesene Ameisensäure veranlasste Cazeneuve und Haddon, den Säuerungsprocess in Milch und alkalischen Lactoselösungen bei diesen Temperaturen für identisch zu erklären und auf Grund weiterer Versuche, in welchen sie die Unveränderlichkeit des Caseïns bei dem Erhitzen auf 130° in Gegenwart von Alkali bewiesen, unter Anderem auch den Schluss zu ziehen, dass die Gerinnung der auf diese verschiedene Art erhitzten Milch eine Folge der in Gegenwart von Alkali oxydirten Lactose ist, indem sich bei dieser Oxydation Säuren bilden, unter anderen auch Ameisensäure, deren Anwesenheit genügt, um die Milchgerinnung, wie sie durch welche Säure immer entsteht, zu erklären, so, dass also diese Gerinnung als ausschliessliche Säurewirkung erklärt wird.

Dass nun diese, ebenso wie die früheren diesbezüglichen Erklärungen der Milchgerinnung nicht richtig sind, soll im Weiteren gezeigt und gleichzeitig der Versuch, die eigentliche Gerinnungsursache zu ergründen, unternommen werden.

A. Milch.

Um nun vorerst den Verlauf der Gerinnung näher kennen zu lernen, stellte ich einige Versuche unter verschiedenen Bedingungen an, wobei 100—250 cm^3 eines frischen, stets von mehreren mit Trockenfutter genährten Kühen stammenden Milchgemisches zur Verarbeitung gelangten.

Was nun zunächst das Verhalten bei Temperaturen unter 100° betrifft, so hatte Milch nach circa 35stündigem Erhitzen mit Rückflusskühler auf mässig siedendem Wasserbad einen grossen Theil einer bräunlichen, von vielen kleinen Milchhautstückchen durchsetzten Masse in bräunlicher, ganz undurchsichtiger Flüssigkeit abgeschieden, ohne jedoch nur annähernd das Bild einer wirklichen Milchgerinnung (vollkommene Abscheidung einer flockigen oder compacten Masse in mehr oder minder klarer Flüssigkeit) zu bieten. Dieses eigenthümliche Verhalten, auf welches ich später noch

einmal zurückkomme, deutet darauf hin, dass ein Unterschied zwischen einer wirklichen Gerinnung und einer nur theilweisen Ausscheidung von Eiweisskörpern, welche vielleicht als unvollkommene Gerinnung zu betrachten ist, besteht.

Des Weiteren wurde das Verhalten der Milch bei dem Siedepunkte untersucht, wobei des starken Stossens wegen nicht über freier Flamme, sondern unter Druck erhitzt wurde. Das Erhitzen unter Druck erfolgte hier wie auch in allen späteren Fällen so, dass für eine möglichst rasche Erwärmung der Autoclave auf die gewünschte Temperatur[1] und nach Ablauf der Erhitzungsdauer wieder für möglichst rasche Abkühlung durch kalte Zugluft, sowie vorsichtiges allmäliges Auslassen der letzten Dampfmengen durch das Ventil gesorgt wurde. Nur durch Einhaltung dieser Bedingungen konnten annähernd Zeit- und Temperaturangaben über die Erhitzung gemacht werden, da sonst das durch das allmälige Anwärmen wie Abkühlen bedingte Erhitzen zu sehr ins Gewicht fiel.

Auf die Art bei circa 100° erhitzte Milch zeigte nach 6 Stunden wohl sehr intensive Gelbfärbung und kleine Hautstückchen, jedoch keine Gerinnung; die gleiche Milch auf 100° weiter erhitzt, war nach 3 Stunden und auch nach weiteren 2 Stunden noch nicht geronnen, nach abermaligem Erhitzen von 3 Viertelstunden war sie jedoch vollkommen geronnen.

Wurde Milch auf 110° erhitzt, so zeigte sie nach 3 Stunden saure Reaction, sowie Hautstückchen, aber noch keine Gerinnung. Annähernd dasselbe Bild bot sie bei der Unterbrechung nach folgendem $1^1/_2$stündigem Erhitzen, während sie nach einer weiteren halben Stunde vollkommen geronnen war.

Hier wie auch bei der auf 100° erhitzten Milch ist also bei der Angabe der Erhitzungsdauer die zur Beobachtung des Verlaufes nöthige wiederholte Unterbrechung und die damit in Verbindung stehende wiederholte Erwärmung und Abkühlung zu berücksichtigen.

Minder genau liess sich die Temperatur von 120° einhalten, da der dieser Temperatur entsprechende Druck nur wenig

[1] Die Temperatur wurde in allen Fällen der grösseren Genauigkeit wegen durch Erhitzen auf den entsprechenden Druck hergestellt.

geringer ist, als der 130° entsprechende, somit wegen der kleinen Druckdifferenz ein nur geringes Abweichen einen bereits grösseren Fehler im Gefolge hatte.

Zur Verringerung des früher genannten Anwärmungsfehlers wurde hier, sowie bei den bei höherer Temperatur angestellten Versuchen die Milch in die vorher zum Kochen erhitzte Autoclave gebracht. Die auf die Art erhitzte Milch war nach $1^1/_4$ Stunden nicht geronnen, nach weiterem einviertelstündigen Erhitzen war Gerinnung eingetreten. Eine frische Menge Milch zeigte nach ununterbrochenem $1^1/_2$ stündigen Erhitzen auf diese Temperatur gleichfalls Gerinnung.

Was die Temperatur von 130° betrifft, so konnte übereinstimmend mit den vorhandenen Angaben nach einstündigem Erhitzen Gerinnung constatirt werden, während bei nur etwas kürzer andauerndem Erhitzen die Gerinnung schon ausblieb.

Auf 140° erhitzte Milch war nach 10 Minuten nicht coagulirt, nach weiteren 10 Minuten war Gerinnung eingetreten. Eine andere Probe der gleichen frischen Milch zeigte nach 20 Minuten ununterbrochener Erhitzung Gerinnung.

Schliesslich wurde noch das Verhalten bei 150° untersucht. Während 1 Minute auf diese Temperatur erhitzte Milch noch nicht geronnen war, zeigte ein anderer Theil frischer Milch 3 Minuten erhitzt, Coagulation.

Das Aussehen der Milch war bei vorzeitiger Unterbrechung in allen Fällen ziemlich dasselbe, nur war die auf 100° erhitzte Milch wesentlich dunkler gefärbt als die auf 140° und 150° erhitzte.

Fasst man die durch diese annähernden[1] Versuche gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass die zur Milchgerinnung durch Erhitzen nöthige Temperatur und Zeit in folgendem Zusammenhange stehen:

[1] Allerdings hätten genauere Angaben durch Eintauchen von im zugeschmolzenen Glasrohre befindlicher Milch in ein auf die Versuchstemperatur vorher erhitztes Ölbad erzielt werden können, doch sind die auf die obige Art gewonnenen Resultate einerseits für den vorliegenden Zweck hinreichend genau, anderseits ist das plötzliche Erhitzen solcher Glasrohre immerhin ein gewagtes Experiment.

Milch	auf	circa	100°	erhitzt,	gerinnt	in	circa	12	Stunden.
»	»	»	110	»	»	»	»	5	»
»	»	»	120	»	»	»	»	$1^1/_2$	»
»	»	»	130	»	»	»	»	1	Stunde
»	»	»	140	»	»	»	»	20	Minuten
»	»	»	150	»	»	»	»	3	»

Farbe, Aussehen und saure Reaction der so coagulirten Milch waren bei den verschiedenen Temperaturen nur wenig von einander verschieden. Stets hatte sich eine compacte, gelb gefärbte Masse in ebenso gefärbter Flüssigkeit am Boden des Gefässes abgeschieden, bloss das filtrirte Serum der bei 140° und 150° coagulirten Milch war merklich heller gefärbt als das Serum der bei 100° geronnenen Milch, welche schwächere Färbung augenscheinlich mit der geringeren Caramelisirung des Milchzuckers zusammenhing.

Das in jedem einzelnen Falle durch wiederholtes Filtriren vollständig klar gewordene Serum zeigte auf Zusatz von Essigsäure eine sehr schwache Trübung;[1] im Filtrate derselben entstanden auf Zusatz der üblichen Eiweissfällungsmittel (Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure + Salzsäure etc.) flockige Niederschläge.

Wurde des Weiteren nicht ganz frische Milch untersucht, so gerann sie schon nach dreiviertelstündigem; mehrere Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrte, nach einhalbstündigem Erhitzen auf 120°. Im letzteren Falle war das Coagulum nur sehr wenig hellgelb gefärbt.

Durch diese Vorversuche über den Zusammenhang von Temperatur und Zeitdauer orientirt, wurden nun die Gerinnungsbedingungen von 130° für alle folgenden Versuche gleichmässig beibehalten.

In den auf 130° als Milchgerinnungstemperatur bezüglichen, von Cazeneuve und Haddon herrührenden Angaben heisst es nun, dass durch einstündiges Erhitzen von frischer Milch ein gelb gefärbtes Coagulum in caramelfarbiger Flüssigkeit erhalten wird. Bei der Destillation ist eine flüchtige Säure

---

[1] Offenbar von Caseïn herrührend.

nachweisbar. Das Destillat vermag Milch zu coaguliren und gibt alle Reactionen der Ameisensäure.

Dieser sonst nicht näher beschriebene Vorgang wurde zunächst einer eingehenderen Untersuchung von mir unterzogen.

Versuch I.

a) Grössere Quantitäten des genannten frischen Milchgemisches wurden durch ziemlich rasches Erhitzen auf 130° und unter circa einstündiger Belassung bei dieser Temperatur zur Gerinnung gebracht. Das rasch abgekühlte Coagulum wurde filtrirt, etwas gewaschen, dann am Rückflusskühler mit Wasser kurze Zeit ausgekocht und schliesslich das Filtrat sammt Waschwässern einer Destillation unterworfen.

Ferner wurde in einem anderen Versuche die coagulirte Milch im kräftigen Dampfstrom unter Kühlung rasch destillirt.

Die auf diese verschiedenen Arten gewonnenen Destillate waren etwas trübe, zeigten sehr geringe Silberreduction und nur sehr schwach saure Reaction. Da aber bekanntlich mehrere mit Wasserdampf flüchtige Körper die Hauptreaction[1] der Ameisensäure, nämlich Silberreduction zeigen, und die Möglichkeit vorlag, dass die so schwach saure Reaction von der nach Béchamp[2] in jeder frischen Milch sich vorfindenden geringen Menge Essigsäure herrühren konnte, so musste zunächst das mit Soda alkalisirte Destillat zur Trockene gedampft und die wässerige Lösung nach Ansäuern mit Schwefelsäure einer erneuerten Destillation unterworfen werden. Das Destillat zeigte jetzt wieder sehr schwache Reductionsfähigkeit. Da von den nun bei Milch in Betracht kommenden Körpern nur noch Phenole und Ameisensäure zu berücksichtigen waren, erstere nicht nachgewiesen werden konnten, so war erst jetzt die Anwesenheit der Ameisensäure, allerdings nur in Spuren, erwiesen.

Mit dem so erhaltenen Destillate wurden ferner Gerinnungsversuche angestellt, doch schlugen alle mit einem Theile der gleichen frischen Milch und dem dieser Milchmenge ent-

---

[1] Eine Salzdarstellung war bei diesen geringen Mengen ganz ausgeschlossen.

[2] Compt. rend. de l'acad. d. sciences, 1873, p. 836.



sprechenden, sowie auch etwas grösserem Destillatantheile angestellten Gerinnungsversuche fehl.

Schliesslich wurde ein aliquoter Destillationsantheil mit $^{1}/_{50}$-Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt und die so erhaltenen Mengen Säure ohne Berücksichtigung eventuell gleichzeitig vorhandener anderer flüchtiger Säuren, als Ameisensäure berechnet.

So wurde in mehreren untersuchten Fällen des aus demselben Kuhstall entnommenen Milchgemisches bei Vermeidung überflüssiger Erhitzung nicht mehr als circa 0·003 *g* Ameisensäure pro 100 cm^3 Milch gefunden.

Erwähnt muss hiebei werden, dass hier ebenso wie auch bei den späteren Versuchen die lange dauernde, bei der Destillation der schon coagulirten Milch im Dampfstrom erforderliche Erhitzung eine weitere, wenn auch nur geringe Bildung flüchtiger Säure bewirkt, was bei der Zeitdauer der Destillation zu berücksichtigen ist.

Den in diesem Versuche erhaltenen geringen Mengen flüchtiger Säure, die ausserdem wie erwähnt sich nach Béchamp schon in jeder frischen Milch vorfinden können, ist also für den Coagulationsprocess kein Werth beizumessen.

In Frage kam nun, ob die bei 130° geronnene Milch nach dem Versetzen mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, grössere Mengen flüchtiger Säure liefert.

Versuch II.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde frische Milch wie in Versuch I coagulirt, mit etwas Schwefelsäure (3 cm^3 20% Säure pro 100 cm^3 Milch) versetzt und im Dampfstrom destillirt; so wurde ein Lakmus stark röthendes Destillat erhalten, welches analog I auch bei der zweiten Destillation deutliche Silberreduction und somit auch die Gegenwart von Ameisensäure anzeigte.

Wie bei I bestimmt und berechnet, wurde thatsächlich ein viel grösserer Säuregehalt gefunden, welcher als Mittel der untereinander nur sehr wenig abweichenden Bestimmungen[1]

[1] Die so gefundenen Säuremengen sind, wie schon erwähnt, abhängig von der Art des Anwärmens, sowie namentlich der Abkühlungs- und Destil-

circa 0·031 *g* flüchtiger Säure ergab. Gerinnungsversuche mit einem Theil derselben unterdessen im Eisschranke aufbewahrten Milch am selben Tage ausgeführt, liessen auf Zusatz des der verwendeten Milch entsprechenden Destillatantheiles weder bei Zimmertemperatur, noch bei kurzem Aufkochen eine Coagulation erkennen, während ein geringer Zusatz von Essigsäure Gerinnung herbeiführte.

Versuch III.

Verhalten frischer Milch bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure.

Um den Einfluss der zugesetzten Menge Schwefelsäure zu ermitteln, wurde unter gleichen Verhältnissen wie in II dieselbe frische Milch mit Schwefelsäure destillirt. Die auf Zusatz der Säure natürlich sofort geronnene Milch zeigte nach der Destillation weder eine Farbenänderung, noch wesentliche Mengen flüchtiger Säure. Wie in I bestimmt und berechnet, wurden circa 0·004 *g* flüchtiger Säure erhalten.

Die sich aus II und III ergebende Differenz kann also als die während des einstündigen Erhitzens auf 130° gebildete Menge flüchtiger Säure betrachtet werden.

Es war somit erst jetzt bewiesen, dass in einstündig auf 130° erhitzter Milch direct bei diesem Erhitzungsvorgang erhebliche Mengen flüchtiger Säuren entstehen, welche sich im gebundenen Zustande vorfinden.

Da jedoch nach Hammarsten[1] frische verdünnte Milch auf Zusatz von Essigsäure erst bei deren Gehalt von 0·075% bis 0·1% gerinnt, die hier verwendete Milch sogar erst durch einen über 0·13% liegenden Säuregehalt zur Gerinnung gebracht werden konnte, so war eine Gerinnung selbst auf Grund dieser in *b)* gefundenen wesentlichen Mengen flüchtiger Säure, auch unter Berücksichtigung des sehr kleinen Wirkungsunterschiedes, welcher bekanntlich zwischen den verschiedenen

---

lationsdauer und jedenfalls etwas höher als die bei der Gerinnung gebildeten. Je schneller diese drei Manipulationen vor sich gehen, desto richtiger ist der gefundene Werth, wobei selbstverständlich eine genaue Temperatur, respective Druckeinhaltung vorausgesetzt ist.

[1] Königl. Ges. der Wissensch. zu Upsala, 1877.



Säuren in ihrem Verhalten zu Milch liegt, bei Zimmertemperatur ganz ausgeschlossen.

Immerhin musste noch das Verhalten der Milch gegen Säure in der Hitze berücksichtigt werden. Diese Frage war jedoch nicht ohneweiters zu entscheiden, da bei höheren Temperaturen wegen der nachgewiesenen, ziemlich rasch zunehmenden Säuerung, sowie auch sonstigen möglichen Veränderungen, der ausschliessliche Einfluss der zugesetzten Säure allein nicht ermittelt werden konnte. Um dennoch wenigstens einige Anhaltspunkt diesbezüglich zu erlangen, wurde das Verhalten bei Temperaturen bis zum Siedepunkt unter kürzerer Einwirkungsdauer untersucht, wobei allerdings wie gesagt der Beginn einiger Veränderungen auch schon zu erwarten war.

Versuch IV.

Verhalten künstlich angesäuerter frischer Milch bei dem Erhitzen.

a) Frische Milch mit Säure versetzt, durchgemischt und aufgekocht, zeigt bei einem Gehalte von circa 0·055% Essigsäure schon den ersten Beginn einer Gerinnung, doch ist bei diesen Säuremengen selbst bei etwas längerer Behandlung im lebhaft siedenden Wasserbade keine vollständige Coagulation zu erreichen und tritt eine annähernd vollständige Coagulation erst auf weiteren Säurezusatz bei circa 0·07% Gehalt ein.

Ebenso tritt der Beginn der Gerinnung bei nachträglichem Zusatz von Säure zu aufgekochter, noch ganz heisser Milch auch schon früher ein, was auch mit der bekannten Thatsache, dass zur Coagulation gekochter und wieder ausgekühlter Milch etwas geringere Säuremengen wie zur Gerinnung ungekochter Milch nöthig sind, im Einklange steht.

In beiden Fällen aber sind diese kleineren Säuremengen noch immer wesentlich höher als die nach einstündigem Erhitzen von Milch auf 130° gefundene Menge flüchtiger Säure.

Eine vollständige Gerinnung auf Grund der in II und III gefundenen flüchtigen Säuremengen allein war daher auch bei einer der Kochhitze sehr nahen Temperatur in kürzerer Zeit ausgeschlossen.

Versuch V.

Zur Ergänzung der über den Säuerungsprocess der Lactose in der Hitze vorliegenden Angaben, soweit diese hier in Betracht kamen, wurden

a) circa 4—8% wässerige Lactoselösungen 1 Stunde auf 130° erhitzt. Die Reaction der nun gebräunten Flüssigkeit war nach wie vor neutral, es kam daher die nach J. Munk[1] bei längerem Erhitzen von Lactose auf noch höhere Temperatur durch die fermentähnliche Wirkung des Wassers entstehende Säuerung hier noch nicht in Betracht. Es fand sich somit bestätigt, dass das Auftreten flüchtiger Säuren, welche auch ich bei dem Erhitzen von Lactoselösungen mit Alkalien in grösserer Menge nachweisen konnte, ausschliesslich der Gegenwart der letzteren zuzuschreiben ist;

b) circa 5% Lactoselösungen mit einem Gehalt von 0·5% Dinatriumphosphat 1 Stunde auf 100° erhitzt, zeigten neben der Braunfärbung auch den Umschlag der alkalischen in die saure Reaction, ein Zeichen, dass dieser Vorgang nicht an sehr lange Wirkungsdauer gebunden ist.

c) Eine gleiche Lactoselösung wie in *b)* wurde rasch eben auf 150° erhitzt und rasch abgekühlt. Das Verhalten war das gleiche wie in *b)*, nur war die Lösung etwas lichter gefärbt.

War in den vorhergehenden Versuchen bewiesen worden, dass die Gerinnung unter den genannten Zeit- und Temperaturverhältnissen durch flüchtige Säure allein keine vollständige sein kann, so war es noch von Interesse, die Wirkung der gesammten unter obigen Bedingungen entstandenen flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren zu prüfen. Da nun die schon von Cazeneuve und Haddon aufgestellte und für Temperaturen bei und unter 100° bestätigte Behauptung der Ähnlichkeit des Verlaufes der Säurebildung in circa 5% alkalischen Lactoselösungen und in Milch von mir in Versuch II auch für die durch Erhitzen auf 130° coagulirte Milch bestätigt wurde, so kann voraussichtlich auch eine derartige Lactoselösung nicht bloss über die unter diesen Umständen gebildete flüchtige, sondern

---

[1] Zeitschrift für phys. Ch. 2, S. 357.

auch über die gesammten gebildeten Säuremengen und deren Verhalten Aufschluss geben.

Versuch VI.

Gleiche Volumina frischer Milch und einer einstündig auf 130° erhitzten Lösung von 10 *g* Lactose, 1 *g* Dinatriumphosphat und 100 *g* Wasser wurden gemischt und stehen gelassen. Ausser der von der braunen Lactoselösung herrührenden schmutziggelben Farbe zeigte das Gemisch keine weitere Veränderung, als die einer analog mit Wasser verdünnten Milch. Am Wasserbade kürzere Zeit erhitzt, oder einmal aufgekocht, veränderte sie sich ebensowenig.

Dieser Versuch liess also den betreffs der flüchtigen Säure auf Grund des gelieferten Beweises gezogenen Schluss mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit dahin ausdehnen, dass die Gerinnung durch die gebildeten und vorhandenen Säuren allein, einerlei, ob dieselben flüchtig oder nichtflüchtig, nicht erklärt werden kann.

Zur weiteren Ergründung der Gerinnungsursache erübrigte in Anbetracht der bekannten Beständigkeit der Fette in der Hitze nur noch auf das Verhalten des Caseïns bei höherer Temperatur, worüber nur ganz kurze, sich widersprechende Angaben vorliegen, etwas näher einzugehen.

B. Caseïn.

Es gelangte ein mit Alkohol und Äther hergestelltes, reines Caseïn zur Verwendung.

Versuch I.

Verhalten von in Dinatriumphosphat gelöstem Caseïn bei dem Erhitzen auf 130°.

a) Nach der Vorschrift E. Salkowski's[1] wurde eine Caseïnlösung durch Verreiben von 8 *g* Caseïn mit 0·8 *g* Dinatriumphosphat unter allmäligem Zusatz von 80 cm^3 Wasser bei gelinder Wärme hergestellt.

[1] Berliner klin. Wochenschrift, 1894, Nr. 47.

Die milchähnliche Flüssigkeit wurde filtrirt, wobei sie unverändert durch das Filter ging und hierauf eine Hälfte 1 Stunde auf 130° erhitzt.

So wurde eine nur sehr wenig gefärbte, trübe Flüssigkeit erhalten, in welcher sich eine hohe Schichte einer stärker gefärbten, zusammenhängenden, dichten Masse ausgeschieden hatte. Aus der überstehenden Flüssigkeit konnte auch nach langem Stehen durch wenig Essigsäure noch etwas eines feinflockigen Niederschlages gefällt werden.

Wurde die überstehende Flüssigkeit aber sehr bald nach der Versuchsbeendigung abgegossen, so schied sich in wenigen Stunden noch ein Niederschlag von gleicher Beschaffenheit wie der nach dem Erhitzen erhaltene ab.

Die Reaction der Lösung hatte sich nicht merklich geändert und war nach wie vor dem Erhitzen gegen Lakmus schwach sauer.

Die andere Hälfte der ursprünglichen filtrirten, nicht erhitzten Caseïnlösung hatte bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stunden gar nichts abgesetzt.

Eine Lösung von annähernd halber Concentration wie die genannte verhielt sich beim gleichen Erhitzen ganz ähnlich, nur war der Absatz am Gefässboden eben in der Bildung begriffen, oder sehr dünn, und vollzog sich die sichtbare nachträgliche Ausscheidung noch langsamer. In einer Lösung von etwas geringerer Concentration blieb innerhalb kürzerer Zeit die Ausscheidung ganz aus.

Die ursprünglich durchscheinenden, schwach opalisirenden Lösungen zeigten nach dem Erhitzen Spuren einer Färbung und waren ganz undurchsichtig geworden.

Ein Theil der ursprünglichen filtrirten Lösung aber hatte wieder innerhalb der gleichen Dauer nichts abgeschieden.

Versuch II.

Verhalten von in verdünnter Natronlauge gelöstem Caseïn bei dem Erhitzen auf 130°.

Es wurde eine concentrirte und eine verdünnte Lösung von gleichem Caseïngehalt wie in I in Natronlauge auf die Art

bereitet, dass wenige Tropfen sehr verdünnter Lauge unter Schütteln zu in destillirtem Wasser vertheilten Caseïn zugesetzt wurden. Mit sehr wenig stark verdünnter Salzsäure wurde dann neutrale bis sehr schwach saure Reaction hergestellt. Die so erhaltenen Lösungen hatten das gleiche Aussehen wie die entsprechenden Dinatriumphosphat-Caseïnlösungen.

Bei dem Erhitzen verhielten sie sich analog wie diese, doch waren die ausgeschiedenen Massen sehr abhängig von der Reaction, indem Spuren alkalischer Reaction die Menge der Ausscheidung bereits stark herabsetzten, oder die Ausscheidung, namentlich bei verdünnten Lösungen, ganz verhinderten.

Es war also gelungen, entgegen neueren diesbezüglichen Angaben, in auf verschiedene Art hergestellten Caseïnlösungen schon durch einstündiges Erhitzen auf 130° eine einer beginnenden Gerinnung sehr ähnliche Veränderung[1] (Ausscheidung) des Caseïns herbeizuführen. Diese Untersuchungen stehen auch im Einklange mit einer nachträglich gefundenen, ganz kurzen, älteren Notiz Hammarsten's,[2] wonach auf andere Art[3] hergestellte Caseïnlösungen durch Erhitzen auf 130—150° in zugeschmolzenem Rohre vollständig coagulirten.

Versuch III.

Es wurde eine Lösung aus 4 *g* Caseïn, 0·4 *g* Dinatriumphosphat und 100 cm^3 Wasser hergestellt.

a) Ein Theil dieser Lösung wurde für sich 1 Stunde auf 130° erhitzt.

---

[1] Die so ausgeschiedenen Massen widerstanden länger der Fäulniss als die ursprüngliche Caseïnlösung.

[2] Die genannte Notiz wurde in »Upsala läkerreförgs. Förhandlg.« 9, p. 452, sowie in dem von Hammarsten verfassten Bericht im »Jahresber. für Thierchemie« 1874, S. 135, in einer grossen Arbeit: »Über den chemischen Verlauf bei der Gerinnung des Caseïns mit Lab« gefunden. Merkwürdigerweise habe ich eine Erwähnung dieses Versuches weder in darauf bezughabenden Arbeiten, noch sonst in der späteren Literatur finden können.

[3] Durch wiederholte Essigsäurefällung gewonnenes Caseïn in Kalkwasser gelöst und mit Phosphorsäure neutralisirt.

b) Ein gleicher grosser Theil wurde nach Zusatz des gleichen Volumens circa 10% Lactoselösung gleichzeitig mit *a)* für sich behandelt.

c) Der übrig bleibende kleinere Theil wurde mit dem gleichen Volumen 10% Lactoselösung gekocht.

Während nun *a)* das schon unter I geschilderte Verhalten zeigte, war in *b)* vollständige Coagulation eingetreten, das Coagulat sah der durch Erhitzen auf 130° geronnenen Milch ganz gleich.

Die gefärbte compacte Ausscheidung am Boden des Gefässes, die klare gelbliche Flüssigkeit, welche auf Zusatz geringer Mengen Essigsäure Spuren einer Trübung, sowie auch die übrigen Eiweissreactionen zeigte, schliesslich die Zunahme der sauren Reaction, alles das stimmte mit dem Verhalten einstündig auf 130° erhitzter Milch überein.

c) war ebenso unverändert geblieben wie gleichbehandelte Milch.

Die durch die gleichzeitige Anwesenheit der Lactose und des in der Caseïnlösung enthaltenen Alkalis bei längerem Erhitzen gebildeten Säuren hatten also im Gegensatze zu der lactose- und somit auch säurefreien Caseïnlösung, welche wohl eine wesentliche Veränderung und beginnende Abscheidung, aber keine vollendete Gerinnung zeigte, unter sonst ganz gleichen Verhältnissen eine vollständige Coagulation herbeigeführt.

Unter welchen Bedingungen nun diese Säuremengen einen solchen Einfluss auf diesen Gerinnungsvorgang nehmen können, darüber soll der nächste Versuch Aufklärung geben.

Versuch IV.

Verhalten von Caseïnlösungen gegen die durch Erhitzen alkalischer Lactoselösungen auf 130° gebildete Säuren.

Eine circa 4% Caseïnlösung mit circa 0·4% Na_2HPO_4-Gehalt wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

a) Der eine Theil, wie in *A* IV mit erhitzter alkalihaltige Lactoselösung behandelt, blieb unverändert.

b) Die andere Hälfte derselben Caseïnlösung wurde wie gewöhnlich 1 Stunde auf 130° erhitzt; die starke Trübung, sowie geringe Abscheidung wieder bestätigt. Ein Theil dieser noch nicht ganz abgesetzten Lösung ohne Aufrühren der am Boden beginnenden Abscheidung durch ein Filter abgegossen, mit dem gleichen Volumen erhitzter Lactoselösung wie in *a)* versetzt, zeigte sofort wieder die dunkelbraune Mischfarbe. Bei einmaligem Aufkochen dieses Gemisches begann bereits die Gerinnung, die bei nochmaligem Aufkochen mit der Bildung einer an der Wand haftenden Masse und eines klaren Serums endete; beide waren mehr oder weniger braungelb gefärbt.

In dem Filtrate konnte wieder mit Essigsäure eine Spur einer Trübung und mit den üblichen Reactionen ein Eiweisskörper in geringer Menge nachgewiesen werden. Mit alkalifreier erhitzter Lactoselösung analog verfahren, blieb das Gemisch unverändert.

Dieser Versuch bewies also wieder sehr deutlich, dass das Caseïn bei dieser Erhitzung eine wesentliche Veränderung eingegangen, sowie ferner, dass nur dieses so veränderte Caseïn thatsächlich schon mit geringeren Mengen Säure, wie sie eben in dieser einstündig auf 130° erhitzten alkalischen Lactoselösung sich bilden, vollständig coagulirbar ist.

Das so veränderte Caseïn ist also sowohl gegen Säure, wie namentlich gegen Alkali sehr empfindlich. Eine bestimmte Menge Säure wirkt fördernd auf diesen Vorgang und bewirkt schon bei einer tieferen als der dem Caseïn entsprechenden Gerinnungstemperatur eine vollständige[1] Ausscheidung (Gerinnung). Die hiezu erforderliche Säuremenge ist geringer wie die zur Fällung ungekochter kalter oder eben aufgekochter Caseïnlösung nöthige Menge.

Ist überschüssiges Alkali vorhanden, so bleibt der sonst bei neutraler oder schwach saurer Reaction schwer lösliche Körper vollkommen in Lösung und kann unter solchen Umständen das Caseïn nach dem Erhitzen auf den ersten Anblick unverändert erscheinen. Dieses Verhalten erklärt auch die

[1] Abgesehen von den geringen, im Filtrat durch Essigsäure noch abscheidbaren Mengen.

neuere Literaturangabe, nach welcher die Unveränderlichkeit des Caseïns auf Grund solcher mit überschüssigem Alkali ausgeführten Versuche zu beweisen versucht wurde.

Was die Veränderung des Caseïns, sei es gequollen oder gelöst in der genannten milchweissen opalisirenden Flüssigkeit, bei diesem Erhitzen betrifft, so schliesse ich mich der von Hammarsten für die Labgerinnung bewiesenen und auch bei der durch Erhitzen geronnenen Milch angewandten Erklärung, wonach das Caseïn eine Spaltung erleidet, an.

Das Hauptproduct dieser Spaltung, ein schwerer löslicher Körper, fällt bei dem Erhitzen concentrirter Lösungen zum grössten Theil in sehr kurzer Zeit, bei verdünnten Lösungen naturgemäss viel schwerer, also erst nach mehreren Stunden und in viel geringerer Menge aus oder bleibt bei stärkerer Verdünnung suspendirt.

Wie in diesen milchähnlichen Lösungen, scheint sich das Caseïn auch in der Milch bei gleichem Erhitzen auf 130° zu erhalten; die schon unter der Caseïngerinnungstemperatur durch die Wärme eingeleitete Veränderung kann auch hier durch Säure vervollständigt werden. Die bei diesem Erhitzen auftretenden Säuremengen reichen ebensowenig wie bei den entsprechenden Caseïnlösungen zur Gerinnung bei tieferer Temperatur aus.

Dieses letztere Verhalten deutet vielleicht darauf hin, dass innerhalb gewisser Grenzen die zur Herbeiführung der Gerinnung nöthigen Säuremengen umso grösser sein müssen, je tiefer die Temperatur liegt.

Man kann demnach zwischen einer Gerinnung der Milch als ausschliessliche Säurewirkung, wie sie schon bei niederer Temperatur auf Zusatz grösserer Mengen Säure eintritt, und einer Gerinnung, hervorgerufen durch das gleichzeitige Zusammenwirken einer Caseïnveränderung und geringeren Mengen Säure (combinirten Gerinnung), wie es z. B. bei einstündigem Erhitzen der Milch auf 130° der Fall ist, unterscheiden. Die gleiche Gerinnungsursache wie bei 130° liegt auch den Eingangs erwähnten, bei 100°, 150° und den dazwischenliegenden Temperaturen

angestellten Gerinnungsversuchen zu Grunde. Ich kann mich daher auch Hammarsten's[1] Ansicht, dass der chemische Verlauf bei der Gerinnung mit Lab und bei dem Gerinnen durch Hitze derselbe sei, nicht anschliessen.

Die Grenze dieser combinirten Gerinnung ist nach oben hin wegen der bei selbst so kurzem Erhitzen, wie es auf 150° erhitzte Milch zur Gerinnung erfordert, sich schon bildenden Säure,[2] nicht direct festzustellen; was die untere Grenze betrifft, so liegt diese nach meinen Untersuchungen jedenfalls unter 100°, voraussichtlich jedoch über 60°, da nach Meissel's[3] Untersuchungen nach 2—3wöchentlichem Erhitzen auf diese Temperatur bereits theilweise Peptonisirung eintrat, somit das Eintreten einer vollkommenen Gerinnung der ursprünglich vorhandenen Eiweisskörper unmöglich wird. Allerdings ist hiebei die Möglichkeit, dass die vorhandene Säure das noch unveränderte Caseïn zur Gerinnung bringt, wenn auch gerade nicht wahrscheinlich, so doch nicht ganz ausgeschlossen. Wahrscheinlicher ist es, dass bei der durch 35stündiges Erhitzen auf mässig siedendem Wasserbade stark gefärbten Milch, welche bei stark saurer Reaction keine vollkommene Abscheidung zeigte, jedoch durch Zusatz kleiner Mengen Essigsäure zum Gerinnen gebracht werden konnte, bei weiterem Erhitzen noch eine combinirte Gerinnung möglich ist, umsomehr, als auch nach der neuesten, eben erschienenen Arbeit P. Solomin's[4] in nur ganz kurze Zeit auf 80° erhitzter Milch schon ausgeschiedenes Caseïn nachweisbar ist. Der Beginn dieses gleichen Vorganges der Caseïnveränderung und Säuerung findet auch schon bei der durch kürzeres Erhitzen über 100° und darauffolgendes wiederholtes Erhitzen nahe unter 100° präservirten Milch statt.

Sind meine Untersuchungen hinsichtlich der Grenze dieser combinirten Gerinnung, sowie der Säurebildung der Lactose

---

[1] Jahresbericht für Thierchemie, Bd. IV.

[2] Siehe das Verhalten der Lactose.

[3] Berichte der deutschen chem. Ges. XV, S. 1263.

[4] Arch. Hyg. 28, p. 43. — In dieser Arbeit unterscheidet auch Solomin zwischen Ausscheidung und Gerinnung, ohne jedoch weiter darauf einzugehen.

und des Verhaltens von Caseïn auch noch nicht abgeschlossen, so ist jedenfalls einstweilen der Beweis erbracht, dass die durch einstündiges Erhitzen auf 130° erhitzte Milch nur in Folge des gleichzeitigen Zusammenwirkens beider Factoren gerinnt.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. Salkowski anlässlich der liebenswürdigen Unterstützung bei diesen Untersuchungen meinen Dank auszudrücken.

XI. SITZUNG VOM 8. APRIL 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. III, Heft VIII—X (October bis December 1896), womit nun der Druck dieses Bandes in allen Abtheilungen abgeschlossen ist.

Der Präsident der Österreichischen Gesellschaft für Meteorologie, Herr k. k. Sections-Chef i. R. Dr. J. Ritter Lorenz v. Liburnau, dankt für die dieser Gesellschaft behufs nothwendiger Ausgestaltung des Observatoriums auf dem Sonnblick-Gipfel von der kaiserlichen Akademie aus der Treitl-Widmung bewilligte Subvention.

Herr Dr. Sigmund Fränkel in Wien dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Eiweissspaltungsproducte bewilligte Subvention.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt 30 weitere photographische Mondvergrösserungen mit den hierauf bezüglichen Erläuterungen.

Herr Dr. Rudolf Spitaler, Privatdocent und Adjunct der Sternwarte an der k. k. deutschen Universität in Prag, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Ursache der Breitenschwankungen«.

Dr. Hans Rabl, Assistent am histologischen Institut in Wien, macht eine vorläufige Mittheilung, betitelt: »Die ersten Wachsthumsvorgänge in den Eiern von Säugethieren«.

Ferner überreicht derselbe eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Richtungsspindeln in degenerirenden Säugethiereiern«.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XII. SITZUNG VOM 6. MAI 1897.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 18, Heft II—III (Februar—März 1897).

Herr Hofrath F. Ritter v. Hauer führt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch in Prag dankt für die ihm zu einer botanischen Forschungsreise nach Java (Buitenzorg) von der kaiserlichen Akademie bewilligte Subvention.

Von den Mitgliedern der ärztlichen Mission nach Bombay wird ein Bericht ddo. Bombay, 16. April 1897 mitgetheilt.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übermittelt die für die akademischen Denkschriften bestimmten wissenschaftlichen Arbeiten über die von den k. u. k. See-Officieren während der Reise in der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres 1895—1896 ausgeführten Beobachtungen. Das Elaborat besteht aus folgenden Abtheilungen:

I. »Beschreibender Theil«, von Herrn k. u. k. Linienschiffs-Capitän und Commandanten des Expeditionsschiffes Paul Edlen v. Pott.

II. »Zeit- und Ortsbestimmungen«, von Herrn k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant Karl Koss.

III. »Relative Schwerebestimmungen«, von Herrn k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant Anton Edlen v. Triulzi.

IV. »Magnetische Beobachtungen«, von Herrn k. u. k. Linienschiffs-Fähnrich Karl Rössler.

Die Bearbeitung der noch folgenden Abtheilung: »Meteorologische Beobachtungen« ist bereits dem Abschlusse nahe.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit von Herrn A. v. Pallisch, Assistent am physikalischen Institute

der k. k. Universität in Graz: »Über Verdunstung aus einem offenen kreisförmigen Becken«.

Das c. M. Herr k. u. k. Oberst Albert v. Obermayer übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Schiessversuche gegen plastischen Thon«.

Das c. M. Herr Prof. V. Uhlig in Prag übersendet den ersten Theil einer für die Denkschriften bestimmten Arbeit über die »Geologie des Tatragebirges«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (14. Fortsetzung).

Herr Prof. Wilhelm Binder an der Landes-Oberrealschule in Wiener-Neustadt übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Undulationen ebener Curven C_6^4 (II. Mittheilung). Curven mit zwei imaginären Doppelpunkten.«

Herr Heinrich Mannaberg in Csalóköz-Abony (Ungarn) übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Meine Erfahrungen über Entstehung und Verhütung der Perlsucht der Rinder«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner Ritter v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Steiner in Wien, unter dem Titel: »Flechten aus Britisch Ost-Afrika«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

1. »Über die Darstellung der *s*-Tribrombenzoësäure aus *s*-Tribromanilin«, von Dr. R. Wegscheider.
2. »Über die Esterificirung der $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure«, von O. Rint.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. Carl Storch, Professor und Adjunct am k. u. k. Militär-Thierarznei-Institute in Wien, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Carte géologique internationale de l'Europe. Votée au Congrès géologique international de Bologne 1881, exécutée conformément aux décisions d'une Commission internationale, avec le concours des Gouvernements, sous la direction des M. M. Beyrich et Hauchecorne. Livraison II. Contenant les feuilles *A* V, *A* VI, *B* V, *B* VI et *C* VI. 49 feuilles à l'échelle de 1:1,500.000. Berlin, 1896; gr. Folio.

Obenrauch F., Geschichte der darstellenden und projectiven Geometrie, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Begründung in Frankreich und Deutschland und ihrer wissenschaftlichen Pflege in Österreich. Brünn, 1897; 8°.

Verbeck R. D. M. et Fennema R., Description géologique de Java et Madoura. Publié par ordre de Son Excellence du Gouverneur Général des Indes Néerlandaises. Tome I et II, 8°. Atlas contenant: Grande carte géologique 1:200.000 en 26 feuilles; Cartes géologique synoptique 1:500.000 en 2 feuilles; Annexes en 22 feuilles. Amsterdam, 1896; gr. Folio.

Über die Darstellung der *s*-Tribrombenzoësäure aus *s*-Tribromanilin

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Sudborough[1] hat eine Vorschrift zur Darstellung von *s*-Tribrombenzoësäure gegeben, bei der man aus 10 *g* *s*-Tribromanilin 3—4 *g* reine Säure erhält; es wird zuerst mittelst der Sandmeyer'schen Reaction das Nitril dargestellt und dieses mit Salzsäure verseift. Bei einer Darstellung der Säure nach dieser Vorschrift habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche ich im Folgenden mittheilen will.

Das *s*-Tribromanilin wurde nach den Angaben von Silberstein[2] aus reinem (innerhalb eines Grades überdestillirendem) Anilin unter Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel dargestellt. Der Eisessig wurde allmälig in dem Maasse zugesetzt, als die Reactionsmasse dickflüssig wurde. Das ausgeschiedene Product war nach dem Waschen mit 50 procentigem Weingeist weiss und völlig rein, so dass das Umkrystallisiren unterbleiben konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 120—121°, ziemlich übereinstimmend mit der Angabe von Benedikt[3] (121°); Silberstein, ferner Losanitsch[4] und Marquardt[5]

---

[1] Ber. der deutschen chem. Ges. *27*, 513 (1894).
[2] Journal für prakt. Chemie [2] *27*, 100 (1883).
[3] Ber. der deutschen chem. Ges. *11*, 2169 (1878).
[4] Ber. der deutschen chem. Ges. *15*, 471 (1882).
[5] Journal für prakt. Chemie [2] *52*, 166 (1895).

geben 119° an, Fittig und Büchner[1] 119—120°, Mills[2] 116°28. Das Filtrat schied bei Wasserzusatz noch etwas Tribromanilin vom Schmelzpunkt 118—120° ab. Die Ausbeute betrug 91% der theoretischen, während Silberstein 75—85% angibt.

Um zu sehen, ob die Ausbeute an *s*-Tribrombenzoësäure durch vorsichtiges Diazotiren verbessert werden kann, habe ich zwei Versuche mit je 20 *g* Tribromanilin ausgeführt. Bei dem einen wurde die Temperatur zwischen 0° und —10° gehalten und die Natriumnitritlösung sehr langsam (innerhalb $2^1/_4$ Stunden) hinzugefügt; bei dem anderen war die Temperatur ungefähr 0° und das Nitrit wurde rasch (innerhalb 15 Minuten) hinzugefügt. Der erste Versuch lieferte 18·2 *g* rohes Nitril (daraus 8·2 *g* *s*-Tribrombenzoësäure), der zweite 16·8 *g* Rohnitril (daraus 6·9 *g* Säure). Die Ausbeute ist also bei langsamem Diazotiren besser als bei raschem; doch ist der Unterschied nicht sehr bedeutend. Die Diazolösung habe ich mit der Kupfercyanürlösung 1—$2^1/_2$ Stunden am Wasserbad erwärmt.

Die *s*-Tribrombenzoësäure wurde durch fractionirte Fällung der Lösung in Natriumcarbonat oder Kalilauge mit Salzsäure (wobei zuerst etwas Harz herausfiel), dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie schmilzt bei 188—189°; Vollbrecht[3] gibt 186°5 an, Sudborough 187°. 1 *l* Wasser löst bei Siedehitze etwa $5^1/_2$ *g*, bei Zimmertemperatur $3^1/_2$ *g*. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht merklich flüchtig. Aus Wasser krystallisirt sie in wohlausgebildeten kleinen Prismen, die theils durch Basisflächen, theils durch unter dem Mikroskop erkennbare Pyramidenflächen begrenzt sind. Eine durch Salzsäure gefällte Probe erwies sich als krystallwasserfrei. Die Reinheit der Säure wurde durch eine Titration geprüft.

1·2782 *g* exsiccatortrockene Substanz brauchten mit Lakmus als Indicator 27·88 cm^3 Kalilauge (enthaltend 0·20073 *g* KHO). Daraus berechnet[4] sich das Moleculargewicht zu 357·3 statt 358·9.

---

[1] Liebig's Ann. *188*, 26 (1877).

[2] Liebig's Ann. *176*, 356 (1875).

[3] Ber. der deutschen chem. Ges. *10*, 1708 (1877).

[4] In dieser Mittheilung wurden die von Clarke (Zeitschrift für physik. Chemie, *21*, 181 [1896]) neu berechneten Atomgewichte benützt.

Bei der Verseifung des Rohnitrils mit Salzsäure bei 200° bis 230° [1] bleiben sehr erhebliche Antheile desselben alkaliunlöslich; aus 20 *g* Tribromanilin erhielt ich durchschnittlich 6·7 *g* Unverseifbares. Sudborough hält das nicht Verseifte für unverändertes Nitril. Diese Vermuthung ist aber unzutreffend, denn das Unverseifte gibt beim neuerlichen Einschliessen mit Salzsäure keine merkliche Menge von *s*-Tribrombenzoësäure. Um seine Natur festzustellen, habe ich es mit Wasserdampf destillirt. Etwa 46% blieben als dunkles Harz im Kolben zurück; ich habe dasselbe nicht untersucht. Der Rest ging in Form farbloser Nadeln mit den Wasserdämpfen über. Ein Theil davon wurde nochmals mit concentrirter Salzsäure 10 Stunden auf 200—210° erhitzt; es fand keine Einwirkung statt. Die Substanz war in Wasser und Kalilauge fast unlöslich, stickstoffhältig und erwies sich als ein Gemisch von zwei Körpern.

Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und fractionirte Fällung der Mutterlaugen mit Wasser konnte zunächst der in Alkohol schwerer lösliche Bestandtheil abgeschieden werden. Er war stickstofffrei. Die Analyse zeigte, dass Chlor-*s*-Tribrombenzol vorlag.

I. 0·3135 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·0192 *g* H_2O und 0·2342 *g* CO_2.

II. 0·1238 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2479 *g* Halogensilber, welche beim Erhitzen im Chlorstrome 0·1993 *g* AgCl lieferten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	20·39	20·62
H	0·69	0·58
Br	70·52 [2]	68·65
Cl	8·55 [2]	10·15

Die Substanz bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 87° bis 88°. Langer,[3] sowie Jackson und Calvert[4] geben 82° an, Silberstein[5] 80°.

---

[1] Ich habe länger als Sudborough erhitzt (10—11 Stunden) und für 3 *g* Rohnitril ungefähr 20 cm^3 concentrirte Salzsäure angewendet.

[2] Die Abweichung vom berechneten Werth entspricht einem Fehler von ungefähr 2 *mg* beim Gewichtsverlust im Chlorstrom.

[3] Liebig's Ann. *215*, 114 (1882).

[4] Ber. der deutschen chem. Ges. *29*, Rf. 1138 (1896).

[5] Journal für prakt. Chemie [2] *27*, 116 (1883).

Das Chlor-*s*-Tribrombenzol entsteht wahrscheinlich aus dem *s*-Tribromdiazobenzol durch die Einwirkung des Kupferchlorürs, welches sich aus der in der Diazolösung enthaltenen Salzsäure und der Kupfercyanürlösung beim Vermischen beider bildet, vielleicht auch theilweise schon während des Diazotirens durch Zersetzung des Diazochlorids.

Die niedriger schmelzenden stickstoffhaltigen, aber noch Chlortribrombenzol enthaltenden Fractionen liessen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Fällen mit Wasser nicht reinigen. Da der stickstoffhaltige Körper mit Salzsäure nicht in Lösung ging, wurden die Fractionen in Benzol gelöst und Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Hiedurch wurde der stickstoffhaltige Körper grösstentheils als Chlorhydrat ausgefällt, während ein kleiner Theil desselben neben Chlortribrombenzol in Lösung blieb. Das Chlorhydrat wurde nach dem Filtriren mit Benzol gewaschen, welches mit Chlorwasserstoff gesättigt war. Es verlor seine Säure grösstentheils schon beim Liegen an der Luft, geradeso wie das von Gattermann[1] beschriebene Chlorhydrat des *s*-Tribromanilins; ein Präparat, welches längere Zeit an der Luft gelegen war, hatte 93% des theoretischen Chlorwasserstoffgehaltes verloren. Die Reste der Säure wurden durch Verrühren mit Ammoniak entfernt und die Base aus Alkohol durch Wasser fractionirt gefällt. Sie erwies sich als *s*-Trichloranilin. Der Schmelzpunkt lag bei 76—77°, also nahezu entsprechend den Angaben von Mills[2] (77°05), Beilstein und Kurbatow[3] (77°5) und V. Meyer und Sudborough[4] (77°). Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich entsprechend den Angaben Wenghöffer's.[5] Mit Natriumhypochlorit gibt es eine Rothfärbung. Die Analyse ergab:

I. 0·2531 *g* Substanz gaben 0·0444 *g* H_2O und 0·3370 *g* CO_2.

II. 0·5390 *g* Substanz gaben 32·3 *cm*³ Stickstoff (bei 17°4 C. und dem corr. Barometerstand 751·12 *mm*).

---

[1] Ber. der deutschen chem. Ges. *16*, 636 (1883).

[2] Liebig's Ann. *176*, 355 (1875).

[3] Ber. der deutschen chem. Ges. *8*, 1656 (1875) und *11*, 1862 (1878).

[4] Ber. der deutschen chem. Ges. *27*, 3152 (1894).

[5] Journal für prakt. Chemie [2] *16*, 452 (1877).

III. 0·1438 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3105 g Halogensilber, welches im Chlorstrome sein Gewicht nicht änderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	36·34	36·67
H	1·96	2·05
N	6 82[1]	7·15
Cl	53·39	54·13

Soweit die wegen der Flüchtigkeit der Körper ziemlich verlustreiche Aufarbeitung ein Urtheil gestattet, bildete das Chlortribrombenzol etwa 60% der mit Wasserdampf flüchtigen Producte, das Trichloranilin etwa 40%. Es waren also aus 20 g Tribromanilin über 2 g Chlortribrombenzol und fast $1^1/_2$ g Trichloranilin erhalten worden. Dass das angewendete Tribromanilin so erhebliche Mengen (7%) Trichloranilin enthalten habe, kann schon wegen des Schmelzpunktes als ausgeschlossen betrachtet werden. Das Trichloranilin muss daher aus einem der Diazotirung entgangenen Theil des Tribromanilins durch Austausch von Brom gegen Chlor entstanden sein. Dieser Austausch muss entweder durch die Einwirkung der kupferchlorürhaltigen Kupfercyanürlösung oder bei der Verseifung des Rohnitrils mit Salzsäure erfolgt sein.

Da über den Ersatz von Brom durch Chlor in aromatischen Verbindungen wenig bekannt ist, habe ich das Verhalten des *s*-Tribromanilins gegen Salzsäure im Einschmelzrohr und gegen Kupferchlorür zu untersuchen begonnen. In beiden Fällen findet in der That eine Einwirkung statt, über die ich demnächst berichten werde.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Darstellung der *s*-Tribrombenzoesäure aus *s*-Tribromanilin entstehen als Nebenproducte in erheblicher Menge ein Harz, Chlor-*s*-Tribrombenzol und *s*-Trichloranilin, letzteres

[1] Das Gewicht eines Liters Stickstoff bei 0° und 76 *cm* Quecksilberdruck in Wien wurde auf Grund der Angabe von Rayleigh und Ramsay (Zeitschr. für physik. Chemie *16*, 346 [1895]) zu 1·2504 g berechnet.

durch Einwirkung von Kupferchlorür oder wahrscheinlicher Salzsäure auf Tribromanilin. Die Ausbeute an Säure wird durch Sorgfalt bei der Diazotirung nur mässig beeinflusst. Das gebildete Nitril wird durch Salzsäure bei 200° vollständig verseift.

2. Der Schmelzpunkt des *s*-Tribromanilins liegt bei 120° bis 121°, der *s*-Tribrombenzoësäure bei 188—189°, des Chlor-*s*-Tribrombenzols bei 87—88°. Das *s*-Trichloranilin lässt sich aus benzolischer Lösung als Chlorhydrat ausfällen. Die vorhandenen Angaben über die Darstellung des *s*-Tribromanilins und die Eigenschaften der *s*-Tribrombenzoësäure werden ergänzt.

Über die Esterificirung der αβγ-Pyridintricarbonsäure

von

Otto Rint.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Im weiteren Verfolge der Studien über die Ester der Pyridincarbonsäuren habe ich versucht, die αβγ-Pyridintricarbonsäure, welche bei der Oxydation der Cinchoninsäure gebildet wird, in ätherartige Producte zu verwandeln, zumal es von Interesse erschien, festzustellen, ob derartige carboxylreiche Körper sich analog den bisher untersuchten Verbindungen, wie Picolinsäure, Nicotinsäure und Cinchomeronsäure verhalten.

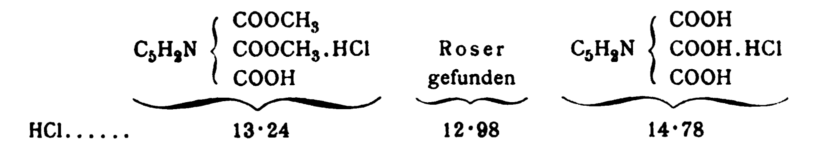
Versuche, Ester aus der αβγ-Pyridintricarbonsäure darzustellen, haben bereits Ramsay und Dobey,[1] sowie später Roser[2] ausgeführt. Diese Forscher nahmen die Einwirkung von Salzsäure auf die äthyl-, beziehungsweise methylalkoholische Lösung der Säure vor und beobachteten, dass dabei krystallinische, salzsäurehältige Producte abgeschieden werden.

Eine Chlorbestimmung, die Roser mit dem Producte, das sich bei Behandlung der methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure abgeschieden hat, ausführte, bringt ihn zur Vermuthung, dass der Körper die Salzsäureverbindung der Pyridintricarbonsäure darstellt. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte Roser aber das Chlorhydrat des Dimethylesters in Händen gehabt haben. Dasselbe verlangt in 100 Theilen:

---

[1] Chem. Soc. Journ. 35, 189.

[2] Annalen der Chemie und Pharm. 234, 125, 126.



	$C_5H_2N \begin{cases} COOCH_3 \\ COOCH_3.HCl \\ COOH \end{cases}$	Roser gefunden	$C_5H_2N \begin{cases} COOH \\ COOH.HCl \\ COOH \end{cases}$
HCl......	13·24	12·98	14·78

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, stimmen Roser's Zahlen besser auf die Salzsäureverbindung des Säureesters, und thatsächlich findet bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pyridintricarbonsäure, welche in absolutem Methyl- oder Äthylalkohol vertheilt ist, wie ich gefunden habe und gleich vorausschicken will, die Bildung der Salzsäureverbindung des Dimethyl-, respective Diäthylesters statt.

Die Pyridintricarbonsäure, die ich zu meinen Versuchen verwendete, wurde aus reiner Cinchoninsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der bekannten Weise dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren hatte die Säure einen Wassergehalt[1] von $1^1/_2$ Molekülen und den Schmelzpunkt von 248—249° C. (uncorr.). Daraus ist zu ersehen, dass die Säure völlig rein war, ein Umstand, der für einen günstigen Verlauf der Darstellung von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist. Nicht reine, mit Cinchomeronsäure verunreinigte Säureproben geben nur schlechte Resultate.

Ich habe die Pyridintricarbonsäure in verschiedener Weise zu esterificiren gesucht, und zwar: 1. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff, dabei jedoch nur Diäthylester erhalten, auch wenn die Einwirkung der Säure tagelang fortgesetzt oder in höherer Temperatur ausgeführt wird. 2. Bei Behandlung der Pyridintricarbonsäure mit der erforderlichen Menge Phosphorpentachlorid (3 Moleküle) wird ein zersetzliches Säurechlorid gebildet, welches bereits Ramsay und Dobey beschrieben haben. Dieses Chlorid wurde nach Entfernung des Phosphoroxychlorids im Vacuum mit Alkohol

[1] 0·6529 *g* der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz verloren bei 115° C. 0·0072 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11·34	11·50

behandelt. Auch dabei entsteht nur der Pyridintricarbonsäurediäthylester, daneben eine ölige Substanz, die indess kein Derivat der Tricarbonsäure mehr darstellt. Auf die Beschreibung dieses Productes werde ich später zurückkommen. 3. Durch Behandlung des Diäthylesters mit der berechneten Menge Natriumäthylat und äthylschwefelsaurem Natrium, wobei betaïnartige Additionsproducte zu entstehen scheinen. 4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Alkohol auf den Diäthylester. Das erhoffte Ziel, zu einem Triester zu gelangen, konnte in keinem Falle erreicht werden, und man scheint daher genöthigt zu sein anzunehmen, dass eine Esterification der dritten Carboxylgruppe in Folge ihrer Stellung nicht herbeizuführen ist.

Darstellung des Pyridintricarbonsäuredimethylesters.

Bei Behandlung von völlig getrockneter Pyridintricarbonsäure, welche in der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols vertheilt ist, mit Chlorwasserstoff, tritt allmälig beim Erwärmen Lösung ein. Leitet man nun noch einige Zeit (circa $1^1/_2$ Stunden) die Salzsäure in die siedende Lösung, so scheiden sich nach dem Erkalten reichliche Mengen einer völlig weissen, klein krystallisirenden Masse aus. Dieselbe habe ich mehrmals aus salzsäurehältigem Methylalkohol umkrystallisirt und in Form feiner, verfilzter Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen auf 170° C. (uncorr.) erweichen und sich zwischen 177—178° C. (uncorr.) verflüssigen. Die Salzsäure-, sowie die Methoxylbestimmung, welche mit vacuumtrockener Substanz ausgeführt wurden, zeigen, dass die Verbindung das Chlorhydrat eines Pyridintricarbonsäuredimethylesters darstellt.

0·2873 *g* Substanz gaben 0·1452 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
HCl.......	13·24	12·89

Die Methoxylbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·2302 *g* Substanz gaben 0·3846 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	22·50	22·13

Die Salzsäureverbindung zerlegt sich beim Erhitzen, und man erhält, vorausgesetzt, dass die Temperaturerhöhung längere Zeit andauert und nicht allzu hoch steigt, den Pyridintricarbonsäuredimethylester in Form von kleinen, glänzenden Täfelchen.

Am zweckmässigsten nimmt man die Darstellung des Dimethylesters in der Weise vor, dass man die früher beschriebene salzsaure Verbindung in Benzol vertheilt und die Masse so lange im Sieden erhält, als eine Entwicklung von Salzsäure wahrzunehmen ist. Da das Product in Benzol nur sehr schwierig löslich ist, krystallisirt man es aus heissem Methylalkohol um. Der Schmelzpunkt wurde zu 165—166° C. (uncorr.) gefunden. Die Methoxylbestimmung zeigt, dass hier ein Dimethylester vorliegt.

0·2704 *g* Substanz gaben 0·5091 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_2N{\cdot}COOH{\cdot}(COOCH_3)_2$	Gefunden
CH_3O.......	25·94	24·94

Der beschriebene Dimethylester ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die Lösung zeigt keine Eisenreaction und scheidet beim Abdunsten die Verbindung unverändert ab. Bei längerer Einwirkung von Wasser scheint sich der Ester jedoch völlig zu zerlegen.

Leichter als Methylester lässt sich der Diäthylester gewinnen. Derselbe ist auch durch seine Löslichkeitsverhältnisse für die Darstellung von Pyridintricarbonsäurederivaten geeigneter.

Darstellung des αβγ-Pyridintricarbonsäurediäthylesters.

Je 25 *g* der bei 115° C. völlig zur Gewichtsconstanz getrockneten Pyridintricarbonsäure werden in der zehnfachen

Menge absoluten Äthylalkohols[1] vertheilt und während des Kochens mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Schon nach einigen Stunden ist vollständige Lösung eingetreten, wonach man noch circa zwei Stunden das Einleiten des Gases, welches nicht mehr absorbirt wird, fortsetzt. Giesst man die heisse Lösung in eine Schale aus, so findet nach kurzer Zeit die Abscheidung eines dichten, sandigen, rein weissen Krystallpulvers statt. Diese Ausscheidung ist die Salzsäureverbindung des Diäthylesters, welche ihrer Schwerlöslichkeit halber aus der angegebenen Alkoholmenge zum grössten Theile auskrystallisirt. Ein kleiner Theil kann noch durch Concentriren der von den Krystallen abgesaugten alkoholischen Lösung gewonnen werden. Die letzten Mutterlaugen hinterlassen beim Abdampfen eine syrupöse Masse *(A)*, über welche ich weiter unten berichten werde. Obzwar die Verbindung fast rein ist, wurde sie nochmals aus Alkohol, in welchem etwas Salzsäure gelöst war, umkrystallisirt und wieder in Form dieses weissen Krystallpulvers gewonnen. Das Chlorhydrat schmilzt bei 142° C. (uncorr.) und beginnt bei 100° C. zu erweichen. Wasser, sowie Alkohol lösen die Salzsäureverbindung auf. Beim Abdunsten der alkoholischen Lösung verflüchtigt sich etwas Salzsäure, wie auch beim Erhitzen (schon unter 100° C.) und bei circa 40° C. im Vacuum. Für die Analyse habe ich die Substanz im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0·1746 *g* Substanz gaben 0·3023 *g* Kohlensäure und 0·0784 *g* Wasser.
II. 0·2257 *g* Substanz gaben 0·1065 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_2N(COOH)(COOC_2H_5)_2+HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	47·44	47·21	—
H	4·61	4·98	—
Cl	11·69	—	11·71

---

[1] Auf die Herstellung des wasserfreien Alkohols muss die grösste Sorgfalt verwendet werden.

Dass hier die Salzsäureverbindung des Diäthylesters der Pyridintricarbonsäure vorliegt, geht mit Evidenz aus der Äthoxylbestimmung hervor, welche nach der bewährten Methode von Zeisel vorgenommen wurde.

0·1872 *g* Substanz gaben 0·2920 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	29·65	29·98

Wie bereits oben erwähnt, löst Wasser das Chlorhydrat sehr leicht auf. Durch Verdunsten einer solchen kalt gesättigten Lösung über Schwefelsäure findet die Abscheidung von Krystallen statt, die nun keine Salzsäure mehr enthalten und den freien Diäthylester der Pyridintricarbonsäure darstellen. Diese Methode eignet sich indess nicht zur Darstellung grösserer Quantitäten dieses Körpers, weil durch längeres Stehen der wässerigen Lösung eine Verseifung des Äthers herbeigeführt wird. Dies lässt sich daran erkennen, dass eine frisch bereitete wässerige Lösung des Esters mit Eisenvitriol keine Verfärbung erleidet, eine Lösung aber, die länger gestanden hat, durch Eisensulfat intensiv roth gefärbt wird. Selbstverständlich tritt die Bildung der Pyridintricarbonsäure beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch ein.

Um den Diäthylester im Grossen darzustellen, verfährt man am besten in der bereits beim Dimethylester angegebenen Weise. Man bringt circa 30 *g* der Salzsäureverbindung in 500 cm^3 absoluten Benzols ein und erhitzt am Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten von trockener Kohlensäure. Dabei entweichen Ströme von Salzsäure, und es tritt allmälig Lösung der Substanz ein. Die Zersetzlichkeit und Löslichkeit ist bei weitem grösser als die des salzsauren Pyridintricarbonsäuredimethylesters. Sowie die Salzsäureentwicklung beendet ist, destillirt man circa drei Viertel des Benzols ab und überlässt die vollkommen farblose Lösung sich selbst. Der Ester bildet sehr häufig übersättigte Lösungen, und ist es daher oft nothwendig, durch Zutropfen von Ligroin die Abscheidung des Productes zu beschleunigen. Durch ein- bis zweimaliges

Umkrystallisiren aus Benzol habe ich die Substanz völlig rein erhalten. Dieselbe stellt ein Aggregat von kleinen, glanzlosen, weissen Krystallkörnchen dar, die in Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform und Benzol leicht, schwieriger in Wasser und Schwefelkohlenstoff löslich sind. In Äther und Ligroin ist die Verbindung nahezu unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 118° C. (uncorr.), nachdem schon unter 100° C. Erweichung eintritt. Der Diäthylester ist nicht unzersetzt flüchtig; in hoher Temperatur wird unter Bildung von Pyridin eine totale Zersetzung herbeigeführt. Die Analysen, welche mit Proben verschiedener Darstellungen vorgenommen wurden, lieferten Zahlen, die mit den aus der Formel $C_5H_2N(COOH)(COOC_2H_5)_2$ gerechneten in völliger Übeinstimmung stehen. Die Substanz musste ich bei 40—50° C. im Vacuum trocknen, weil Spuren der Lösungsmittel, aus welchen der Ester krystallisirt wurde, von demselben ausserordentlich hartnäckig zurückgehalten werden.

I. 0·1620 *g* Substanz gaben 0·3192 *g* Kohlensäure und 0·0774 *g* Wasser.
II. 0·4125 *g* Substanz gaben bei 16·3° C. und 740·3 *mm* Druck 19·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	53·93	53·73	—
H	4·86	5·30	—
N	5·24	—	5·35

Die Äthoxylbestimmungen zeigten folgendes Resultat:

I. 0·1788 *g* Substanz lieferten 0·3095 *g* Jodsilber.
II. 0·2300 *g* Substanz lieferten 0·3990 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	33·70	33·29	33·36

Der Diäthylester löst sich in salzsäurehältigem Alkohol auf und gibt beim Abdunsten der Lösung wieder die Krystalle

des früher beschriebenen Chlorhydrates. Dieses Product liefert mit Metallchloriden krystallisirte Doppelverbindungen. Dieselben sind jedoch ausserordentlich labil und erleiden schon durch Einwirkung feuchter Luft Zersetzung. So wird beispielsweise die Platindoppelverbindung aus der alkoholischen oder wässerigen salzsäurehältigen Lösung des Diäthylesters nach Zugabe von Platinchlorid beim längeren Stehen in Form langer, prismatischer, rothgelb gefärbter Nadeln abgeschieden. Jedoch schon während des Absaugens dieses Salzes auf einer porösen Platte wird durch die Luftfeuchtigkeit Zersetzung eingeleitet, so dass endlich fast das reine Chlorhydrat des Diäthylesters zurückbleibt.

Untersuchung von *A*.

Der Diäthylester nach der angegebenen Methode dargestellt, wird in reichlicher Quantität erhalten. Aus 25 *g* reiner, trockener Pyridintricarbonsäure wurden 25 *g* des Chlorhydrats gewonnen, welche wieder 20 *g* reinen Diäthylester lieferten. Das entspricht 70% der Theorie. Neben der Salzsäureverbindung des Esters wurde, wie früher erwähnt, ein Product *A* gebildet. Dieses wird in folgender Weise isolirt: Die alkoholischen Laugen, welche trotz Concentration keinen salzsauren Diester mehr abscheiden, werden endlich völlig eingedampft und hinterlassen eine bräunlichgelbe Masse. Da bei all' den Reinigungsversuchen kein krystallisirtes Product erhalten werden konnte, wurde dieser salzsäurehältige Syrup mit Benzol überschichtet und durch vorsichtiges Zutropfen von gesättigter Natriumcarbonatlösung zersetzt. Nach dem Abdestilliren des Benzols im Vacuum hinterblieb ein Öl, welches unter vermindertem Druck bei hoher Temperatur flüchtig ist, und das ich bislang als den Triäthylester betrachtet habe. Die nähere Untersuchung hingegen ergab, dass diese Substanz mit dem von Blumenfeld[1] dargestellten Cinchomeronsäurediäthylester identisch ist. Die Identität geht aus einer Platinbestimmung hervor, welche ich mit dem Doppelsalze vorgenommen habe. Dasselbe wurde nach den Angaben Blumenfeld's aus dem nicht destillirten

---

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 693.

Äther dargestellt. Ich fand übereinstimmend den Schmelzpunkt von 142—144° C. (uncorr.).

0·1976 *g* Substanz gaben 0·0446 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $2[C_5H_3N(COOC_2H_5)_2.HCl]+PtCl_4$	Gefunden
Pt........	22·69	22·57

Eine andere Partie des Esters wurde durch Kochen mit Ätzkali verseift, und war es möglich, daraus mit Hilfe des Bleisalzes die dabei entstandene Cinchomeronsäure abzuscheiden. Dieselbe hatte den Schmelzpunkt 258° C. (uncorr.) und gab, der Analyse unterworfen, folgende mit der Formel $C_7H_5NO_4$ übereinstimmenden Werthe:

0·2340 *g* Substanz gaben 0·4290 *g* Kohlensäure und 0·0621 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C..............	50·29	50·00
H..............	2·99	2·94

Um endlich die Identität dieser Dicarbonsäure mit der Cinchomeronsäure endgiltig festzustellen, wurde ein kleiner Theil derselben in die Salzsäureverbindung verwandelt und vorsichtig krystallisiren gelassen. Dabei bildeten sich durchsichtige, farblose, bald opak werdende Krystalltafeln, die Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Untersuchung unterzog, durch welche die Identität bewiesen erscheint. Die Resultate dieser Bestimmung (die ich Messung I bezeichnen will) werde ich weiter unten anführen.

Da meine αβγ-Pyridintricarbonsäure frei von Cinchomeronsäure war, so hat sich der Cinchomeronsäurediäthylester aus der Tricarbonsäure unter Abspaltung der α-gestellten Carboxylgruppe gebildet.

Um nun die Constitution meines Pyridintricarbonsäurediäthylesters festzustellen, habe ich die folgenden Versuche ausgeführt.

Zerfall des Pyridintricarbonsäurediäthylesters bei höherer Temperatur.

Erhitzt man den Diäthylester über seinen Schmelzpunkt, so tritt eine Abspaltung von Kohlensäure ein. Um eine grössere Quantität des Zersetzungsproductes zu gewinnen, wurde der reine Ester längere Zeit in einem Röhrchen auf einer Temperatur von 150—160° C. erhalten. Dabei war unter Aufschäumen eine träg verlaufende Kohlensäureentwicklung zu beobachten, und färbte sich die Masse tiefbraun. Um die Gasentwicklung zu Ende zu bringen, war es nothwendig, das Erhitzen während 24 Stunden andauern zu lassen. Das dickliche Reactionsproduct wird von Benzol vollständig gelöst. Behufs Entfernung der dunkelgefärbten Zersetzungsproducte wurde nun die Masse mit Ligroin extrahirt. Diese Lösung ist fast farblos und hinterlässt nach dem Abdunsten ein dünnflüssiges Öl, welches die Eigenschaften des Cinchomeronsäurediäthylesters besitzt. Um jedoch genau festzustellen, ob hier ein Äther dieser Säure oder der Lutidin- oder Chinolinsäure vorliegt, habe ich dieses Product sofort mit verdünnter Kalilauge verseift. Durch Bleiacetat wurde dann aus der vorher mit Essigsäure genau neutralisirten alkalischen Lösung ein Bleisalz ausgefällt, welches nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung gab, die bei entsprechender Concentration einen krystallinischen Körper abschied. Derselbe zeigte nach seiner Reinigung den Schmelzpunkt[1] 258° C. (uncorr.). Auch die übrigen Eigenschaften: Mangel einer Eisenreaction, Fällbarkeit durch Kupferacetat wiesen auf die Identität mit Cinchomeronsäure hin, welche durch einen krystallographischen Vergleich der Salzsäureverbindung, den Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen die Liebenswürdigkeit hatte, endgiltig festgestellt wurde (Messung II).

Zerfall des Pyridintricarbonsäurediäthylesters beim Erhitzen mit salzsäurehältigem Alkohol.

Da die Kohlensäureabspaltung aus dem Diäthylester durch Erhitzen für sich bei zu hoher Temperatur vollständig wird,

[1] Zum Vergleiche habe ich den Schmelzpunkt der früher besprochenen Säure daneben ausgeführt.



und dabei eine grosse Quantität von nicht isolirbaren Nebenproducten entsteht, habe ich versucht, die Zersetzung bei niederer Temperatur herbeizuführen und thatsächlich gefunden, dass beim Erhitzen des Esters mit der zehnfachen Menge gesättigter, alkoholischer Salzsäure im geschlossenen Rohre schon bei 210° C. eine Abspaltung von Carboxyl eintritt. Damit aller Ester zersetzt ist, muss das Erhitzen circa 6—7 Stunden vorgenommen werden. Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt schwach gelblich gefärbt, und entweicht beim Öffnen eine reichliche Menge von Kohlensäure und Salzsäure. Nach dem Abdunsten hinterbleibt eine syrupöse Masse, die ihrem äusseren Ansehen nach lebhaft an das Chlorhydrat des Cinchomeronsäurediäthylesters erinnert. Diese Flüssigkeit (circa 2 *g*) wurde mit einer grösseren Quantität Wasser ($1^1/_2$ *l*) am Rückfluss gekocht, dann abdestillirt und diese Behandlung so oft wiederholt, bis im Destillat mittelst der Jodoformreaction kein Alkohol mehr nachzuweisen war. Die concentrirte, vorher entfärbte Lösung schied beim längeren Stehen farblose, ziemlich schwer lösliche Krystalle ab. Dieselben gaben keine Eisenreaction und schmolzen ebenfalls bei 258° C. (uncorr.). Weisen schon diese Eigenschaften auf Cinchomeronsäure hin, so habe ich zur Sicherheit noch die Salzsäureverbindung hergestellt, die sich mit der der Cinchomeronsäure krystallographisch identificiren liess (Messung III).

Herr Hofrath v. Lang theilt über Messung I, II, III Folgendes mit:

»Die mit I, II und III bezeichneten Krystallisationen sind jedenfalls identisch mit den von mir schon früher gemessenen Krystallen, die ich 1880 theils von Prof. Skraup (S.) und theils von Prof. Goldschmiedt (G.) erhalten habe. Sie geben jedoch ebensowenig wie die vorher untersuchten eine genaue Messung der Winkel zu. Es wurde an den monoklinen Krystallen beobachtet:

	$110:1\bar{1}0$	$110:001$	$590:110$
I.	87°10′	—	15°50′
II.	87 45	83°—	16 54
III.	87 30	83 16′	—
S.	86 44	82 56	16 8
G.	87 20	83 17	17 7



Von den Krystallen I waren die Flächen 001 abgerundet, so dass die Neigung dieser Fläche zu 110 nicht bestimmt werden konnte.«

Für den Diäthylester der $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure kommt wegen der Überführung in Cinchomeronsäurediäthylester, beziehungsweise in Cinchomeronsäure in erster Linie die Formel

```
      C—COOC2H5
   //   \
HC        C—COOC2H5
 |        ||
HC        C—COOH
   \\   /
      N
```

in Betracht. Allerdings kann bei der Überführung in Cinchomeronsäureester, welche sowohl durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, als auch durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol bewirkt wurde, eine Wanderung des Alkyls eingetreten sein. Die Bildung von Cinchomeronsäurediäthylester neben Pyridintricarbonsäurediäthylester bei der Einwirkung von Alkohol auf das nicht isolirte Chlorid der Pyridintricarbonsäure und bei der Behandlung derselben mit Phosphorpentachlorid und Alkohol kann in zweierlei Weise erfolgt sein. Entweder wurde zuerst Kohlensäure abgespalten und dann die Cinchomeronsäure, respective ihr Chlorid oder Anhydrid esterificirt, in welchem Falle jedoch die Reactionen für die Constitution des Diäthylesters belanglos sind; oder der Cinchomeronsäureester kann aus dem zuerst gebildeten Pyridintricarbonsäurediäthylester entstanden sein. Dann aber muss man eine Einwirkung der gebildeten alkoholischen Salzsäure auf letzteren Ester annehmen, wodurch eine gesonderte Besprechung dieser Reaction entfällt. Die Möglichkeit einer Wanderung des Alkyls beim Erhitzen der Estersäure muss zugegeben werden im Hinblick auf die Beobachtungen von Goldschmiedt und Herzig,[1] Heinisch,[2] Arnstein[3] und

---

[1] Monatshefte, 3, 126.

[2] Monatshefte, 14, 455, 15, 235.

[3] Monatshefte, 15, 295.

Hübner.[1] Denen zufolge gaben die Kalksalze methoxylirter oder äthoxylirter aromatischer Säuren bei der trockenen Destillation Ester dieser Säuren. Ferner im Hinblick auf die dem vorliegenden Falle analogen Beobachtungen von Wegscheider,[2] nach welchen das Silbersalz der α-Hemipinmethylestersäure

C—COOAg
HC ⁄⁄ \ C—$COOCH_3$
HC | ‖ $COCH_3$
\\ ⁄
$COCH_3$

bei 130° C. Kohlensäure abspaltet, Hemipinsäureanhydrid und hemipinsaures Silber, bei 200° C. aber Kohlensäure, Hemipinsäureanhydrid und Veratrumsäureester liefert. Es wurde also bei den letzteren Versuchen das veresterte Carboxyl abgespalten, das andere Carboxyl verestert. Die Bildung von Cinchomeronsäureester durch Einwirkung von salzsäurehältigem Alkohol gestattet keinen weiteren Schluss auf die Constitution des Pyridintricarbonsäurediäthylesters, da hiebei Verseifung des einen und Veresterung des anderen Carboxyls eingetreten sein kann. Analoge Alkylwanderungen durch salzsäurehältigen Alkohol sind von Wegscheider bei den Opiansäureestern (Monatshefte, *13*, 711; Umwandlung von Opiansäureester in ψ-Ester) und insbesondere bei den Hemipinsäureestern (Monatshefte, *16*, 86; Successive Bildung von α-Estersäure, Neutralestern und β-Estersäure bei der Einwirkung von salzsäurehältigem Alkohol auf Hemipinsäure) beobachtet worden.

Nimmt man die früher erwähnte Formel für den Diester an, so ist bezüglich seiner Bildungsweise Folgendes zu bemerken:

Was die Entstehung mittelst Alkohol und Salzsäure betrifft, so ist die Giltigkeit der V. Meyer'schen Esterregel (Ber. *27*, 510, 1580, 3146; *28*, 182, 1254, 2773, 3197; *29*, 1397) bei Pyridincarbonsäuren nicht bewiesen, aber so lange keine gegentheiligen Beobachtungen vorliegen, immerhin als wahrscheinlich

---

1 Monatshefte, *15*, 719.

2 Monatshefte, *16*, 96.

zu betrachten. Eine Gesetzmässigkeit, derzufolge α-Carboxyl schwer durch Salzsäure und Alkohol esterificirt wird, wenn in β ebenfalls eine Carboxylgruppe steht, findet jedenfalls nicht statt; denn nach Engler (Ber. *27,* 1787) liefert Chinolinsäure mit Salzsäure und Alkohol einen Neutralester.

Da die V. Meyer'sche Regel die Bildung eines αγ-Diesters aus der Pyridintricarbonsäure erwarten lässt, so muss die eines βγ-Esters durch Zwischenreactionen erklärt werden. Hiefür gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens: Der primär gebildete αγ-Ester geht in den Neutralester[1] über, welcher dann zu βγ-Ester zersetzt wird, geradeso wie nach Wegscheider (Monatshefte *16*, 86—90) die Hemipinsäure secundär in α-Estersäure übergeht. Zweitens: Es entsteht zunächst der Ester einer Anhydrosäure,

```
          C—COOC2H5
        //  \
   HC  /     \ C—CO
      |      ||     \
      |      ||      >O,
   HC  \\    / C—CO /
         \\ /
          N
```

welche dann durch Alkohol in den βγ-Diester übergeführt wird, denn nach Wegscheider (Monatshefte *16,* 144) wird bei der Einwirkung von Alkohol auf Säureanhydride das stärkere Carboxyl verestert (auch in der Pyridinreihe). Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass das β-Carboxyl stärker ist als das α-Carboxyl.

Die Bildung des Diäthylesters aus dem Einwirkungsproducte von Chlorphosphor auf Pyridintricarbonsäure und Alkohol wäre durch die Annahme zu erklären, dass zunächst das Chlorid einer Anhydrosäure von der Formel

```
          C—COCl
        //  \
   HC  /     \ C—CO
      |      ||     \
      |      ||      >O
   HC  \\    / C—CO /
         \\ /
          N
```

entsteht, welches durch Alkohol in den früher erwähnten Ester der Anhydrosäure und endlich in βγ-Diäthylester übergeführt

[1] Die Bildung von Neutralester wäre auch nicht im Einklange mit der V. Meyer'schen Regel.

wird. Die Bildung des Diesters mit Phosphorpentachlorid in alkoholischer Lösung aus der Säure ist entweder ebenso oder als Einwirkung alkoholischer Salzsäure aufzufassen.

Die V. Meyer'sche Esterregel würde, wie schon erwähnt, für die Estersäure die $\alpha\gamma$-Formel erfordern. Bei Annahme dieser Formel ist die Überführung in Cinchomeronsäureester durch Alkylwanderung zu erklären, was wohl nach dem früher Angeführten möglich ist. Die Bildung der Estersäure mittelst Phosphorpentachorid ist dann schwer zu erklären,[1] da nach den vorliegenden spärlichen Beobachtungen (V. Meyer, Ber. *27*, 3154; Sudborough, Ber. *28*, Ref. 916 und Lùtjens, Ber. *29*, 2837) die Entstehung der Säurechloride und ihre Überführung zu Ester durch Ortho-Substitution nicht gehindert wird. Man müsste demnach annehmen, dass im vorliegenden Falle doch eine der beiden Reactionen gehindert wurde, also dass entweder das $\alpha\gamma$-Dichlorid entstand, oder dass das gebildete Trichlorid das Chlorid der α-Diestersäure liefert, welches während der Reinigung in Diestersäure überging.

Schliesslich sei bemerkt, dass unter der Annahme einer Alkylwanderung bei der Überführung des Pyridintricarbonsäurediäthylesters in Cinchomeronsäurediäthylester der Estersäure auch die Formel eines $\alpha\beta$-Diesters zukommen kann, dessen Bildung der des $\beta\gamma$-Diesters analog wäre. Man könnte nur annehmen, dass bei der Verseifung des Neutralesters das γ-Carboxyl zuerst verseift wird, und die intramediären Anhydrosäurederivate die Formel

```
          C ----CO
        //  \       \
                     O
  CH //      \ C—CO /
    |        ||
  CH \\      / C—COOH
        \\  /
          N
```

haben. Diese beiden Annahmen sind gegenwärtig ebenso zulässig, wie die seither gemachten.

Wenn auch in Folge der Möglichkeit einer Alkylwanderung eine endgiltige Entscheidung über die Constitution meines

[1] Vorausgesetzt, dass wirklich, wie angenommen wurde, das β-Carboxyl das stärkere ist.

Pyridintricarbonsäurediäthylesters nicht getroffen werden kann, so zeigt sich, dass derselbe bei allen Umsetzungen nach der Formel

$$\underset{}{C_5H_2N}.\underset{\alpha}{COOH}.\underset{\beta}{COOC_2H_5}.\underset{\gamma}{COOC_2H_5}$$

reagirt, und demzufolge entsteht bei der

Einwirkung von Jodäthyl

Äthylapophyllensäure.[1] Erhitzt man ein Gemenge des Diäthylesters mit einem bedeutenden Überschuss von Jodäthyl längere Zeit am Rückflusskühler, so löst sich der Ester allmälig auf, scheidet sich jedoch nach dem Abkühlen wieder unverändert ab. Wird hingegen das Gemenge im Einschmelzrohr während circa 5 Stunden auf 110° C. erhitzt, so findet Einwirkung statt. Der Röhreninhalt stellt eine gelblichbraungefärbte, ölige Masse dar, und es entweicht beim Öffnen des Rohres eine reichliche Menge von Kohlensäure. Nach dem Abdunsten der alkoholischen Lösung erhält man einen honiggelben, jodhältigen Syrup, der selbst beim längeren Stehen nichts Krystallinisches abschied. Ich habe die Masse, die in heissem Wasser leicht löslich ist, mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, um eine Überführung in die entsprechende Chlorverbindung zu bewerkstelligen. Die fast farblose Lösung liefert jedoch nach dem Concentriren ebensowenig eine krystallinische Ausscheidung, wie dies auch Blumenfeld angegeben hat. Nach Zugabe von Platinchlorid zu der Lösung des mit Salzsäure angesäuerten Chlorids scheiden sich beim Abdunsten über Schwefelsäure dicke, orangerothgefärbte Nadeln ab, die nach Entfernung der Mutterlaugen aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die gereinigte Platindoppelverbindung zeigte den Schmelzpunkt 183—185° C. (uncorr.). (Blumenfeld fand denselben zu 184—185° C. [uncorr.]) und gab bei der Analyse Werthe, welche mit denen aus der Formel

$$2[C_5H_3N(COOC_2H_5)_2.(C_2H_5Cl)]+PtCl_4$$

gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

---

[1] Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, *16*, 697, 698.



I. 0·2196 *g* Substanz lieferten 0·0473 *g* Platin.
II. 0·1462 *g* Substanz lieferten 0·1358 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Pt..........	21·29	21·53	—
Cl..........	23·38	—	23·05

Beim Schütteln einer Lösung der Chlorverbindung mit feuchtem Silberoxyd gelingt es sehr leicht, jenen Punkt zu treffen, bei welchem alles Chlor vom Silber gebunden ist. Filtrirt man nun ab und dampft die durch Schwefelwasserstoff von den in Lösung gegangenen kleinen Mengen Silberoxyd befreite Flüssigkeit ein, so scheidet sich trotz längeren Stehens nichts Krystallinisches ab. Erst beim Vermischen der röthlich gefärbten Laugen mit Alkohol krystallisirt die Äthylapophyllensäure in kleinen Täfelchen aus. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften, die Blumenfeld angibt und besitzt den Schmelzpunkt 197—198° C. (uncorr.). Die Analyse lieferte die mit der Formel

```
          C—COOH
        //    \
    HC          C—CO
     |          ||   |
    HC          CO   |
        \\    /      |
  C2H5—N————————— O
```

übereinstimmenden Werthe.

0·2254 *g* Substanz gaben 0·4557 *g* Kohlensäure und 0·0966 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	55·38	55·13
H	4·61	4·76

Einwirkung von Ammoniak.

Die Äthoxylgruppen des Pyridintricarbonsäurediäthylesters lassen sich in einfacher Weise durch die NH_2-Gruppen ersetzen und man erhält bei der Einwirkung von Ammoniak das Ammonsalz der Pyridintricarbondiaminsäure. Zur Herstellung derselben verfährt man am besten in folgender Weise.

Je 2 *g* des reinen Diäthylesters bringt man in ein kleines Fläschchen und übergiesst mit 15—20 cm^3 einer sehr concentrirten, wässerigen Ammoniaklösung (gesättigt bei —10° C.). Nach einiger Zeit tritt völlige Lösung der Substanz ein. Lässt man dieselbe mehrere Tage (5—7) stehen, so bilden sich glänzende, anscheinend rhombische, durchsichtige Krystalle, die, sowie eine Vermehrung nicht mehr eintritt, von der Flüssigkeit getrennt werden. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Einen kleinen Theil der Verbindung kann man noch aus den stark ammoniakhältigen Laugen durch Abdunsten derselben im Vacuum und Umkrystallisiren des Rückstandes aus kaltem Wasser gewinnen. Das reine Amid ist in Alkohol unlöslich, und man kann daher durch Zugabe desselben zu einer wässerigen Lösung die Verbindung wieder ausfällen. Auch die übrigen gebräuchlichen Lösungsmittel nehmen die Diaminsäure nicht auf. Die wässerige Lösung der Substanz gibt mit Eisenvitriol keine Färbung. Erst nach längerem Kochen ist auf Zusatz von Eisensulfat das Auftreten der rothen Farbe wahrzunehmen. Das Amidammonsalz wird beim Erhitzen auf circa 300° C. braun gefärbt und zersetzt sich total, ohne dass dabei ein Schmelzen eintritt.

Die Analysen lieferten Zahlen, welche zur Formel

$$C_5H_2N \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \\ COONH_4 \end{cases}$$

führten.

I. 0·1968 *g* Substanz gaben 0·3046 *g* Kohlensäure und 0·0725 *g* Wasser.

II. 0·1601 *g* Substanz gaben bei 750·1 *mm* B. und 16·5° C. 35·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	42·47	42·21	—
H	4·42	4·09	—
N	24·77	—	25·02

Das Amid ist wenig reactionsfähig, da es ziemlich empfindlich gegen Wasser ist und beim Stehen conform den Gleichungen

$$C_5H_2N\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\\COONH_4\end{cases}+H_2O=C_5H_2N\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\\COONH_4\end{cases},$$

$$C_5H_2N\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\\COONH_4\end{cases}+H_2O=C_5H_2N\begin{cases}COONH_4\\COONH_4\\COONH_4\end{cases}$$

pyridintricarbonsaures Ammon bilden kann, wie durch die Eisenreaction, welche die Flüssigkeit beim längeren Stehen allmälig annimmt, hervorgeht. Dabei wird als labiles Zwischenproduct das Ammonsalz der Pyridintricarbonaminsäure gebildet.

Als ich eine wässerige Lösung des pyridintricarbondiaminsauren Ammons langsam abdunsten liess, schied sich ein weisses, aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Product ab, welches in kaltem Wasser nicht allzuleicht löslich war. Dasselbe wird beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, unter Dunkelfärbung zersetzt. Die Analyse lieferte Zahlen, welche zur Formel

$$C_5H_2N.COONH_4.COONH_4.CONH_2$$

führten.

I. 0·2744 *g* Substanz gaben 0·3962 *g* Kohlensäure und 0·1120 *g* Wasser.
II. 0·1552 *g* Substanz gaben bei 748 *mm* B. und 16·5° C. 30·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	39·34	39·37	—
H	4·91	4·53	—
N	22·95	—	22·09

Rascher erfolgt die angegebene Reaction in der Wärme oder wenn man die Lösung mit einer Spur Essigsäure versetzt. Im letzteren Falle wird jedoch nicht das neutrale, sondern das secundäre Ammonsalz der Pyridintricarbonsäure gebildet.

Eine Stickstoffbestimmung, die ich mit einer derartig dargestellten und umkrystallisirten Salzprobe ausgeführt habe, lieferte 17·27% Stickstoff, während das secundäre pyridintricarbonsaure Ammon 17·10% verlangt.

Beim Erhitzen der Pyridintricarbondiaminsäure für sich oder im Kohlensäurestrom auf 120—130° C. tritt Entwicklung von Ammoniak unter gleichzeitiger Wasserabspaltung ein. Der Gewichtsverlust, den eine Probe bis zur Annahme von constantem Gewicht erfahren hat, betrug 16·7%. Nimmt man an, dass das Ammonsalz der Diaminsäure gemäss der Gleichung

$$C_5H_2N\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\\COONH_4\end{cases} = H_2O+NH_3+C_5H_2N\begin{cases}\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH\\CONH_2\end{cases}$$

zerfällt, würde sich der Gewichtsverlust zu 15·48% berechnen.

Dass beim Erhitzen auf die angegebene Temperatur bis zur Gewichtsconstanz aller Wahrscheinlichkeit nach wirklich ein nach obiger Formel zusammengesetztes Pyridintricarbonsäureamidimid entsteht, erscheint durch das Verhalten dieser Substanz bewiesen, indem dasselbe beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser wieder ein Ammonsalz der Pyridintricarbonsäure liefert. Endlich wird die Annahme durch den Umstand, dass Strache[1] beim Erhitzen von Cinchomeronsäureamid auf 120° C. das Cinchomeronsäureïmid erhalten hat, wesentlich unterstützt. Demnach wäre die Bildung des Pyridintricarbonsäureamidimids in ganz analoger Weise erfolgt, und hätte sich hier noch der $COONH_4$-Rest in die Amidgruppe $CONH_2$ umgewandelt, eine Reaction, die ja fast alle Ammonsalze zu geben vermögen.

Das Pyridintricarbonsäureamidimid, welches durch Erhitzen der Aminsäure auf 120° bis zur Gewichtsconstanz entstanden ist, zeigt zum Unterschiede von dem Ammonsalze der Pyridintricarbondiaminsäure grosse Löslichkeitsdifferenz. Letzteres ist in Wasser ziemlich leicht löslich, ersteres hingegen wird selbst von siedendem Wasser in kaum nennenswerthen Mengen aufgenommen. Wird jedoch die Masse anhaltend mit Wasser im Sieden erhalten, so krystallirt aus der eingeengten Lösung nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern ein Ammonsalz der Pyridintricarbonsäure aus, was man leicht durch die Farbreaction nachzuweisen im Stande ist. Ebensowenig wie Wasser löst Alkohol, Äther etc. die Ver-

---

[1] Monatshefte, *11*, 141.

bindung auf. Der Umstand, dass eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht herbeigeführt werden konnte, ist wohl die Ursache, dass die Analysen keine sehr scharf stimmenden Zahlen lieferten.

Meine Resultate sind:

I. 0·2119 *g* Substanz gaben 0·3826 *g* Kohlensäure und 0·0413 *g* Wasser.
II. 0·1587 *g* Substanz gaben bei 748·8 *mm* B. und 19° C. 31·0 *cm*³ feuchten Stickstoff.
III. 0·1592 *g* Substanz gaben bei 742·8 *mm* B. und 17° C. 31·0 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5N_3O_3$	Gefunden		
		I	II	III
C	50·26	49·24	—	—
H	2·61	2·16	—	—
N	21·98	—	22·08	22·01

Trotz der Differenzen in den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen glaube ich wohl annehmen zu dürfen, dass die Umsetzung des Ammonsalzes der Pyridintricarbondiaminsäure in der angegebenen Weise erfolgt ist.

Endlich erfülle ich gerne die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für die ausserordentliche Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich während dieser Arbeit mit Rath und That unterstützt hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für die freundliche Übernahme der krystallographischen Bestimmungen an dieser Stelle auf das Verbindlichste zu danken.

XIII. SITZUNG VOM 13. MAI 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. b, Heft I—III (Jänner bis März 1897).

Se. Excellenz der Herr Minister für Cultus und Unterricht setzt die Akademie mit Note vom 7. d. M. in Kenntniss, dass zu Folge mitgetheilter Allerhöchster Entschliessung Seine kaiserliche und königliche Apostolische Majestät huldvollst geruhen werden, bei der am 30. Mai d. J. stattfindenden feierlichen Sitzung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften Allerhöchst zu erscheinen.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter der kaiserlichen Akademie übermittelt ein Exemplar der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1897, Capitel IX »Ministerium für Cultus und Unterricht« *A*, *B*, *C*, sowie des Finanzgesetzes für das Jahr 1897 vom 15. Jänner l. J., mit dem Beifügen, dass die ordentlichen und die ausserordentlichen Ausgaben der kaiserl. Akademie der Wissenschaften unverändert nach der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages genehmigt worden sind.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn L. Kann: »Über die innere Reibung des Brom und deren Änderung mit der Temperatur.«

Ferner legt Herr Prof. Exner die VIII. Mittheilung der von ihm in Gemeinschaft mit Herrn E. Haschek ausgeführten »Untersuchungen über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« vor.

XIV. SITZUNG VOM 20. MAI 1897.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Alfred Des Cloizeaux, Mitgliedes des Institut de France in Paris.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von Max Bamberger und Fritz Böck: »Über Nitroverbindungen des Anthragallols«.

Herr Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Druck«.

Herr V. Grünberg in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Hypothese zur Thermodynamik«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über einen asymptotischen Ausdruck«.
2. »Über einen algebraischen Satz«.

Ferner überreicht Herr Regierungsrath Mertens eine Abhandlung von Dr. Konrad Zindler, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien: »Über die Differentiation mehrfacher Integrale nach einem Parameter, von dem auch die Grenzen abhängen«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner Ritter v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Árpád v. Degen in Budapest und Ignaz Dörfler in Wien, betitelt: »Beitrag zur Flora Albaniens und Macedoniens. Ergebnisse einer von J. Dörfler im Jahre 1893 unternommenen Reise.»

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung, betitelt: »Bericht über die von Dr. Escherich in der Umgebung von Angora gesammelten Fische und Reptilien«.

Hierauf begrüsst der Vorsitzende die anwesenden Mitglieder der ärztlichen Expedition nach Bombay, Doctoren F. Müller, H. Albrecht, A. Ghon und R. Pöch zu ihrer glücklichen Rückkehr und spricht denselben den Dank aus für die erfolgreiche Thätigkeit bei dieser schwierigen Mission.

Herr Dr. Albrecht dankt im Namen der Mitglieder der Expedition für die von der kaiserlichen Akademie aufgewendeten reichlichen Mittel, wodurch ihnen die Gelegenheit ermöglicht wurde, ihre Kräfte für eine so wichtige Arbeit einzusetzen, und erstattet einen vorläufigen Bericht über diese Expedition.

Über Nitroverbindungen des Anthragallols

(I. Mittheilung)

von

Max Bamberger und **Fritz Böck.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

Georgievics[1] hat die Einführung der Nitrogruppe in das Anthragallol auf verschiedene Weise versucht, sämmtliche Versuche gaben aber ein negatives Resultat. Durch Condensation von Gallussäure, einmal mit Meta-, das anderemal mit Paranitrobenzoësäure, erhielt er jedoch Nitroproducte, die zugleich Farbstoffe sind. Strecker[2] hat bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Alizarin gefunden, dass sich ein leicht zersetzliches, rothes Product bildet, welches sich beim Kochen mit Wasser in einen stabilen gelben Körper umwandelt, den er als ein Nitroalizarin bezeichnet. Brasch[3] hat die Reaction von Strecker näher studirt und gefunden, dass ausser Alizarin auch das α- und β-Nitroalizarin, sowie Purpurin selbst, in ein Nitropurpurin, durch die Behandlung mit Salpetersäure in der Kälte übergeführt werden.

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns versucht, die eben erwähnte Reaction von Strecker auf das Anthragallol zu übertragen und gefunden, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure sich ebenfalls ein rothes labiles

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 754.

[2] Zeitschrift für Chemie, IV, 264.

[3] Berliner Berichte, 24, 1610.

Product bildet, das erst jetzt einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde.

Das zur Verwendung gelangte Rohanthragallol wurde von den chemischen Fabriken H. Trommsdorf und E. Merck bezogen und zunächst sorgfältig gereinigt, wobei es sich als sehr vortheilhaft erwies, die in dem Rohanthragallol noch vorhandene Benzoësäure durch Wegsublimiren derselben zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurde das Anthragallol auf grosse Uhrgläser, die mit einem passenden Trichter überdeckt waren, in nicht zu dicken Schichten ausgebreitet und auf einer dünnen Lage von Asbest auf eine Temperatur von etwa 200° erhitzt. Es liess sich so die Benzoësäure quantitativ entfernen, während die früher angewandte Methode der Reinigung durch Auskochen mit Wasser eine überaus lästige Operation ist.

Das von der Benzoësäure befreite Anthragallol wurde nun zweimal aus Alkohol, der mit etwas Eisessig versetzt war, umkrystallisirt und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen.

0·2952 *g* Substanz gaben 0·710 *g* Kohlensäure und 0·0828 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{14}H_8O_5$
C	65·63	65·63
H	3·12	3·12

Das verwendete Anthragallol war also vollständig gereinigt.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anthragallol.

Da das Anthragallol schon bei gewöhnlicher Temperatur durch rauchende Salpetersäure verbrannt wird, wurde die Einwirkung derselben bei niederer Temperatur vorgenommen. Zu der in einer weiten Eprouvette befindlichen, auf mindestens —18° abgekühlten, rothen, rauchenden Salpetersäure wurde das Anthragallol in ganz kleinen Portionen trocken zugesetzt. Die erste Partie löst sich in der Säure bald vollständig auf, und es muss nun mit der weiteren Zugabe des Anthragallols so lange gewartet werden, bis die Reaction eintritt und ein fein krystallinischer, dunkelrother Körper sich aus der Lösung

ausscheidet. Dabei steigt die Temperatur in Folge der Reactionswärme und fällt erst dann, wenn die Nitrirung der eingetragenen Partie vollendet ist, wieder auf die der umgebenden Kältemischung. Die weitere Eintragung von Anthragallol muss nun so geregelt werden, dass die stets durch ein Thermometer controlirte Temperatur des Reactionsgemisches womöglich nie über —15° steigt. Es kann so viel Anthragallol eingetragen werden, dass ein nicht zu dickflüssiger Brei entsteht. Gewöhnlich wurden 15 *g* Anthragallol — und es empfiehlt sich, nicht mehr zu nehmen — nitrirt, und nahm die Operation etwa zwei Stunden in Anspruch. Ist Alles eingetragen, so lässt man das Gemisch in der eventuell erneuerten Kältemischung unter zeitweiligem Umrühren einige Zeit stehen. Nachdem nun die Trennung des entstandenen rothen Körpers von der Salpetersäure möglichst rasch geschehen muss, um einer Erwärmung über —10° C. und der dabei eintretenden Oxydation vorzubeugen, erwies es sich als überaus praktisch, sich beim Absaugen des Niederschlages einer Saugplatte mit aufgeschwemmtem, zerschnittenen, feinfaserigen Asbest zu bedienen. Es gelang auf diese Weise, die Trennung des Niederschlages von der Säure ohne Schwierigkeit vorzunehmen. Zweckmässig kühlt man Anfangs auch den Trichter durch eine Kältemischung ab. Das auf dem Filter befindliche Product wird nun zuerst mit gekühltem und mit wenig Salzsäure versetztem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gelblich abfliesst, und sodann noch zwei- bis dreimal mit kaltem reinen Wasser nachgewaschen. Das Verschwinden der Säure zeigt sich dadurch an, dass sich das durchlaufende Waschwasser violett färbt. Nun wird noch möglichst alle Flüssigkeit durch Absaugen entfernt und der erhaltene Körper schliesslich über concentrirter Schwefelsäure und gebrannten Kalk im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 80 % des Gewichts des angewandten Anthragallols.

Die so erhaltene Substanz stellt ein leuchtend hochroth gefärbtes, fein krystallinisches Pulver dar, und kann man unter dem Mikroskop recht gut grössere, hellgelbe, rhombische Tafeln von einem feinkörnigen dunkleren Pulver, womit sie stellenweise bedeckt sind, unterscheiden.

In Wasser löst sich das Product mit schön violettrother Farbe, die aber nach einiger Zeit verschwindet, wobei sich ein braungelber, äusserst fein vertheilter Niederschlag abscheidet, der beim Aufrühren eigenthümlich flimmert. Im trockenen Zustande hingegen hält sich der Körper Jahre lang ganz unverändert. Alle Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, schlugen wegen seiner leichten Zersetzlichkeit fehl.

Er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, mit rother bis gelber, in Alkalien mit schöner grüner Farbe, ist aber nach dem Erhitzen oder in Berührung mit Alkohol und Wasser schon nach längerem Stehen der Lösung nicht mehr in unverändertem Zustande enthalten. Somit zeigt dieser Körper ein sehr labiles Verhalten und wir wollen ihn Pseudonitroanthragallol nennen.

Die Analysenresultate desselben sind folgende:

I. 0·3062 *g* Substanz gaben 0·5994 *g* Kohlensäure und 0·0623 *g* Wasser.
   0·4770 *g* Substanz gaben 19·6 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 743 *mm*.

II. 0·2834 *g* Substanz gaben 0·5565 *g* Kohlensäure und 0·0669 *g* Wasser.

III. 0·3680 *g* Substanz gaben 0·7313 *g* Kohlensäure und 0·0829 *g* Wasser.

IV. 0·5137 *g* Substanz gaben 0·9916 *g* Kohlensäure und 0·1023 *g* Wasser.

V. 0·3886 *g* Substanz gaben 0·7494 *g* Kohlensäure und 0·0787 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C......	53·40	53·54	54·20	52·65	52·59
H......	2·25	2·62	2·50	2·21	2·24
N......	4·65	—	—	—	—

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{14}H_7O_5NO_2$
C........	53·27	55·81
H.......	2·36	2·33
N.......	4·65	4·55

Die Substanzen der Analysen I bis IV stammen von verschiedenen Nitrirungen, die der Analysen IV und V beziehen sich auf ein und dieselbe Substanz, welche versuchsweise durch 14 Stunden im Soxhlet mit wasser- und alkoholfreiem Äther extrahirt wurde. In diesem Falle war die Substanz nicht durch Erhitzen auf 100° C., sondern nur durch Stehenlassen über concentrirter Schwefelsäure und gebrannten Kalk im Vacuum getrocknet worden.

Da nun der Kohlenstoffgehalt viel zu niedrig gefunden wurde, ein Reinigen der Substanz durch Umkrystallisiren aber unmöglich ist, dürfte die Differenz in den Zahlen durch eine bei der Nitrirung entstandene Verunreinigung der Substanz begründet sein.

Trockene Nitrirung von Anthragallol.

In analoger Weise wie die Nitrirung von Polyoxyanthrachinonen von den Farbenfabriken[1] »vorm. F. Bayer & Co.« in Elberfeld zur Herstellung von wasserlöslichen Nitrooxyanthradichinon-Farbstoffen im Grossen durchgeführt wird, versuchten wir es beim Anthragallol. Dasselbe wurde in möglichst fein gepulvertem Zustande auf ein grosses Uhrglas in dünner Schichte ausgebreitet und dieses über ein grosses flaches Gefäss mit rauchender Salpetersäure gestellt und mit einer Glasglocke überdeckt. Nach etwa 20 Stunden ist die Nitrirung beendet und muss das entstandene Pseudonitroanthragallol eine feurig rothe Farbe haben. Bei zu langer Einwirkung der Salpetersäuredämpfe entsteht ein gelbgefärbtes Oxydationsproduct, indem wahrscheinlich Salpetersäure durch eine langsame Destillation auf dem Anthragallol sich niederschlägt; wenigstens wird dasselbe stark feucht und zeigen sich auch Tröpfchen von Salpetersäure. Das nitrirte Anthragallol wird dann über Kalk und Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet und erweist sich dem Aussehen und allen Reactionen nach völlig identisch mit dem auf nassem Wege hergestellten Pseudonitroanthragallol. Von Interesse ist auch eine auf diesem Wege quantitativ ausgeführte Nitrirung, welche eine Gewichts-

---

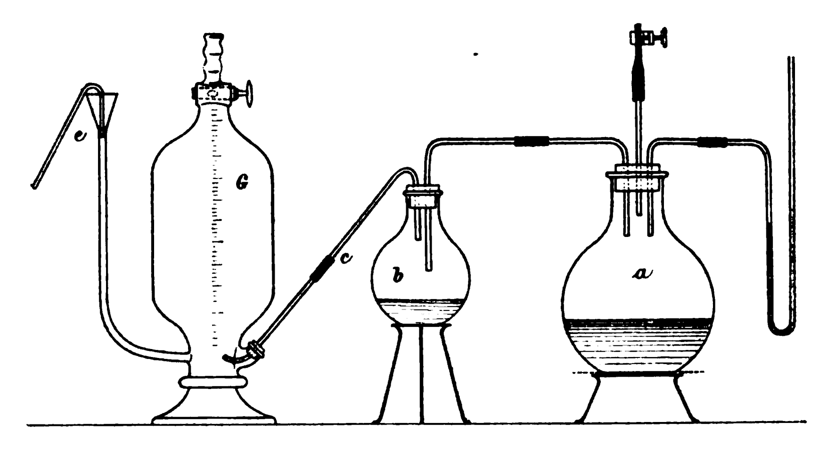
[1] D. R. P. Nr. 70782.



zunahme des Anthragallols um 24·46% ergab, wärend theoretisch der Anlagerung des Atomcomplexes $OH—NO_2$ an dasselbe eine Zunahme von 24·61% entspräche.

Einwirkung von Wasser auf das Pseudonitroanthragallol.

Wie schon früher erwähnt, zersetzt sich das Pseudoproduct bei der Behandlung mit Wasser und anderen Agentien. Diese Reaction vollzieht sich beim Kochen sehr schnell. Die rothe Farbe des mit Wasser übergossenen Pseudokörpers, respective der violette Ton seiner Lösung verschwindet beim



Erhitzen, und es bildet sich unter Schäumen ein gelbbrauner Körper, der sich nicht weiter durch Wasser zersetzt und stickstoffhaltig ist. Die Ausbeute beträgt etwa 80% vom Gewichte des angewandten Nitrokörpers. Dieses Schäumen rührt von einer ziemlich starken Gasentwicklung her. Um nun die Menge und Zusammensetzung des entstehenden Gases zu bestimmen, wurden etwa 15 *g* in den Kolben *b* des in obenstehender Figur gezeichneten Apparates mit kaltem Wasser übergossen, und, um die Luft aus den Röhren und Gefässen zu verdrängen, aus dem Kolben *a*, der mit einem Manometer und einem Dampfablassrohr armirt war, ein ziemlich starker Dampfstrom durch den Apparat geschickt. Dabei muss eine Erwärmung des Inhaltes von *b* durch Kühlen des Kolbenbodens so lange hintangehalten werden, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt und

durch Wasserdampf ersetzt ist, was ja durch Eintauchen der Glasröhre *c* in kaltes Wasser leicht erkannt werden kann. Ist dies der Fall, so verbindet man *c* mittelst eines kurzen Schlauches mit dem Glasgasometer *G* und erwärmt jetzt vorsichtig den Kolben *b*. Die Gasentwicklung tritt bald ein und der Gasometer füllt sich mit dem Gase. Das Wasser aus demselben läuft durch das Trichterrohr *e* und den eingepassten Schlauch ab. Zum Schlusse lässt man durch den Dampfstrom alles Gas in den Gasometer überführen. Aus 15 *g* Pseudonitroanthragallol wurden etwa 700 cm^3 eines farblosen Gases erhalten, welches sofort einer Analyse mit der Bunte'schen Bürette unterworfen wurde und folgende Zusammensetzung ergab:

Kohlensäure........83% (Volumpercente)
Stickoxyd (NO).. ..13% »
Stickstoff.......... 4%. »

Schon Strecker beobachtete bei der Behandlung von Nitrooxyalizarin mit Wasser geringe Mengen von Stickoxydgas, und Brasch bemerkt dazu, dass dasselbe nur bei Anwendung von nicht vollkommen von Salpetersäure befreiter Substanz sich bilde, während sonst sich beim Kochen des Pseudonitropurpurins mit Wasser nur geringe Mengen eines farblosen Gases, jedoch kein Stickoxyd entwickeln. Die übrigens nicht geringe Gasentwicklung bei unserem Pseudonitroanthragallol dürfte von einer Nebenreaction herrühren, deren Mechanismus uns noch nicht bekannt ist.

Das in dem Kolben *b* zurückgebliebene Zersetzungsproduct des Pseudonitroanthragallols mit Wasser wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schied sich der Körper in schwärzlichen Krystallknollen aus. Behufs weiterer Reinigung wurden diese nach Trennung von der Mutterlauge wieder in wenig heissem Alkohol gelöst und so lange heisser Petroleumäther (vom Siedepunkte unter 100°) zugesetzt, bis eine leichte Trübung eintrat. Nun wurde nochmals zum Kochen erhitzt und dann langsam abkühlen gelassen. Nach längerem Stehen scheidet sich der Körper krystallinisch aus und konnte nach

fünfmaligem Umkrystallisiren in schön goldbraunen, leichten Krystallfederchen rein erhalten werden, die sich unter dem Mikroskop betrachtet als homogen erwiesen. Er ist sehr leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform, fast gar nicht in Wasser und Petroleumäther löslich. In Alkalien löst sich die Substanz mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother bis brauner Farbe. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 224°.

Nach dem Trocknen bei 100—110° C. wurden bei der Elementaranalyse folgende Werthe gefunden:

I. 0·2576 *g* Substanz gaben 0·5318 *g* Kohlensäure und 0·0560 *g* Wasser.
0·3279 *g* Substanz gaben 13 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 736 *mm*.

II. 0·2867 *g* Substanz gaben 0·5818 *g* Kohlensäure und 0·0687 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{14}H_7O_5NO_2$
C	56·30	55·34	55·81
H	2·43	2·66	2·32
N	4·59	—	4·65

Nach diesen analytischen Daten liegt wohl ein Nitroderivat des Anthragallols vor, und wollen wir zunächst dieses Product mit α bezeichnen.

Um nun einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wo sich die Nitrogruppe befinde, wurde eine Oxydation des Körpers mit verdünnter Salpetersäure versucht. Dabei erhielten wir eine gelblich gefärbte, krystallinische Substanz, welche stickstofffrei war und durch Umsublimiren in blendend weissen Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt 128° C. war. Das Oxydationsproduct gab die Fluoresceïnreaction und ist, da auch der Schmelzpunkt mit dem von Phthalsäureanhydrid genau übereinstimmt, als Phthalsäure anzusehen. Demnach befindet sich die Nitrogruppe in demselben Kern wie die drei Hydroxylgruppen.

Einwirkung von Alkohol auf das Pseudonitroanthragallol.

Beim Kochen des Pseudonitroanthragallols mit wenig absolutem Alkohol löst es sich unter Gasentwicklung auf und es scheiden sich sodann entweder gleich oder nach dem Abkühlen der syrupdicken Flüssigkeit goldgelbe, feine Nadeln ab. Nach mehrstündigem Stehen wurden diese abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich der Körper in sehr schönen goldgelben, langen Nadeln reichlich aus. Er löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, wenig in Äther Benzol, fast gar nicht in Wasser; die Lösung in Alkalien ist grün, die in concentrirter Schwefelsäure roth. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz, ohne zu schmelzen.

Die bei 110° C. getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung nachstehende Resultate:

I. 0·3243 *g* Substanz gaben 0·6653 *g* Kohlensäure und 0·0702 *g* Wasser.
0·3843 *g* Substanz gaben 15·8 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 752 *mm*.

II. 0·4231 *g* Substanz gaben 0·8672 *g* Kohlensäure und 0·0900 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{14}H_7O_5NO_2$
C	55·95	55·89	55·81
H	2·40	2·36	2·32
N	4·66	—	4·65

Dieses Product, welches wir mit β bezeichnen wollen, und das ebenfalls ein Nitroderivat des Anthragallols ist, wurde gleichfalls einer Oxydation durch verdünnte Salpetersäure unterworfen, wobei sich Phthalsäure als Oxydationsproduct ergab. Auch hier muss sich demnach die Nitrogruppe in demselben Kern wie die Hydroxylgruppen befinden.

Das bei der Einwirkung von Alkohol, wie schon erwähnt, auftretende Gas riecht ganz schwach nach Äthylnitrit und ist, sofern es noch nicht durch Wasser oder Alkohol gewaschen

wurde, schwer, mit einer weisslichen Flamme ähnlich jener des Äthylnitrits brennbar.

Zur Analyse wurde das Gas in demselben Apparate dargestellt und aufgefangen, der bei Product *α* in Verwendung kam, nur wurde aus dem Kolben *a* nicht ein Wasserdampfstrom, sondern ein Dampfstrom von absolutem Alkohol durch den Apparat geschickt. Aus 10 *g* Pseudonitroanthragallol wurden auf diese Weise etwa 300 cm^3 dieses Gases erhalten.

Da dasselbe im Gasometer *G*, beim Aufsteigen durch das Wasser, respective den sich bildenden, verdünnten Alkohol gewaschen wurde, konnte es kein Äthylnitrit mehr enthalten und war auch nicht mehr brennbar. Es wurde sofort der Untersuchung unterworfen, wobei sich folgendes ergab:

Beim Überfüllen des Gases in die Bunte'sche Bürette zeigte sich, dass durch Wasser ein Theil des Gases absorbirt wurde, indem eine Volumsverminderung von 47 % eintrat; der Rest des Gases nach dieser 47 procentigen Abnahme setzte sich in folgender Weise zusammen:

Kohlensäure	39·6 %	(Volumpercente)
Stickoxyd	0·0	»
Sauerstoff	3·0	»
Stickstoff	57·0	»

Wie schon bei der Darstellung des Nitrokörpers β erwähnt, scheidet sich derselbe aus der syrupdicken Lösung des Pseudonitroanthragallols in Alkohol krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt jedoch nur etwa 20 % des angewendeten Pseudoproductes. Bemerkenswerth ist noch, dass diese Reaction mit Alkohol auch schon in der Kälte langsam vor sich geht. Es wurden einmal 50 *g* Pseudonitroanthragallol mit absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt und dann stehen gelassen. Die Gasentwicklung fing bald an, und dabei stieg die Temperatur von 16° C. auf 26° C. Überdies war in diesem Falle die Ausbeute an Nitroproduct β etwa 30 %.

Es muss sich demnach ein grosser Theil von Substanz in der von den Krystallen des Körpers β abfiltrirten, syrupdicken, schmierigen, dunkelbraunen Flüssigkeit befinden. Es wurde nun versucht, aus diesem Syrup ein krystallisirbares Product

zu gewinnen, allein mit negativem Erfolg. Dagegen gelang es ein amorphes Amidoproduct, durch Reduction mit Schwefelammonium, daraus zu gewinnen, dessen Absorptionsspectrum denen der beiden anderen Amidoproducte sehr ähnlich ist. Übrigens ist die Untersuchung dieses Syrups noch nicht abgeschlossen.

Amidirung des Nitrokörpers α.

Die Reduction dieses Nitroproductes zu einem Amidokörper kann am besten durch Schwefelammonium bewirkt werden, indem man die feingepulverte Substanz mit verdünntem Ammoniak übergiesst und in diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet. Die grüne Lösung ändert ihre Farbe bald in Rothbraun.

Zur Vollendung der Reaction erwärmt man schliesslich auf 50—60° am Wasserbade, rührt gut um und leitet dann noch bis zum vollständigen Abkühlen Schwefelwasserstoff ein. Der Amidokörper fällt in mikroskopisch kleinen, braunen Nadeln aus, welche von der gelbbraunen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt werden. Die sattbraune Masse wird erst mit etwas Wasser, dann mit wenig Alkohol, und schliesslich mit Äther und Schwefelkohlenstoff, worin der Körper fast unlöslich ist, zur Entfernung von etwa ausgeschiedenem Schwefel, gewaschen. Der Schwefelkohlenstoff wird schliesslich wieder durch Äther verdrängt. Umkrystallisirt wird das Product am besten mit Essigäther, aus welchem es sich beim Erkalten der tiefrothen Lösung in kleinen, oft sternförmig gruppirten, prismatischen Nadeln abscheidet. Zweckmässig engt man die Lösung etwas ein.

Dieses Amidoproduct löst sich in Wasser, Alkohol, Essigäther und Benzol mit rother, in Alkalien mit tief blutrother Farbe. Versetzt man seine Lösung mit einer Säure, so wird dieselbe hellroth und es scheidet sich sodann ein rothbrauner Niederschlag in Flocken ab, der sich jedoch in obigen Lösungsmitteln, wenn auch schwerer, wieder löst.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·2399 *g* Substanz gaben 0·5419 *g* Kohlensäure und 0·0738 *g* Wasser.

0·2594 *g* Substanz gaben 12 cm^3 Stickstoff bei 19·5 C. und 750 *mm*.

In 100 Theilen:

		$C_{14}H_7O_5NH_2$
C	61·61	61·99
H	3·42	3·33
N	5·22	5·17

Amidirung des Nitroproductes β.

Die Reduction dieses Nitrokörpers wurde in ganz analoger Weise durch Schwefelammonium bewirkt, wie dies bei der Amidirung des Nitroproductes α bereits beschrieben wurde. Das Aussehen des ebenfalls in mikroskopischen Nadeln ausfallenden Amidoproductes β ist fast genau so wie das von α. Nur scheint seine Löslichkeit im Schwefelammonium noch geringer zu sein, da die abgesaugte Reductionsflüssigkeit meist rein gelb war. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper rein erhalten in kleinen Nädelchen, welche zum Unterschiede mit Amidoproduct α einen schwachen, grünlichen Metallschimmer zeigten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei α.

Die Elementaranalyse der bei 100—110° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0·3289 *g* Substanz gaben 0·7466 *g* Kohlensäure und 0·1037 *g* Wasser.

0·2203 *g* Substanz gaben 10·4 cm^3 Stickstoff bei 20·2° C. und 744 *mm*.

In 100 Theilen

		$C_{14}H_7O_5NH_2$
C	61·91	61·99
H	3·50	3·33
N	5·25	5·17

Herr Regierungsrath Prof. Eder, der die grosse Güte hatte, die Untersuchung der Absorptionsspectra der Nitro- und Amidokörper auszuführen, theilt darüber Nachfolgendes mit:

»Die Absorptionsspectra wurden mittelst eines Krüss'schen Spectralapparates (mit einem Prisma von Leichtflint) beobachtet, wobei in Anbetracht der grossen Durchlässigkeit der

verwendeten Glaskörper für Blau und Violett die Absorptionsbänder auch in diesen Bezirken gut beobachtet werden konnten.

Um jedoch die Absorption in den stärker brechbaren Bezirken an der Grenze des Ultravioletts, wo das Auge nur unsichere Beobachtung zu liefern vermag, sicher zu stellen, wurden mittelst eines Spectrographen Photographien der Absorptionsspectra hergestellt. Die Resultate sind in der üblichen Art und Weise in der Form von Absorptionscurven auf Tafel I, Fig. 1—9 dargestellt. Die obere Curve in den einzelnen Figuren bezieht sich auf die Absorption der concentrirteren, die untere auf jene der verdünnteren Lösung. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass sämmtliche Nitroderivate eine namhafte Absorption gegen den stärker brechbaren Theil des Spectrums aufweisen.

Die Absorptionscurve des Pseudonitroanthragallols Fig. 3 in alkoholischer Lösung zeigte in entsprechend verdünnter Lösung zwei Absorptionsmaxima, eines nächst *D* im Gelbgrün, ein zweites im Blau.

Bemerkenswerth ist das Absorptionsspectrum des β-Nitroanthragallols Fig. 5 in wässriger, mit wenig Ätzkali versetzter Lösung. Die rein smaragdgrüne Lösung zeigt bei entsprechender Concentration eine ziemlich gleichmässige Absorption von Roth bis Gelb, anderseits von Blaugrün bis Ultraviolett, so dass ein ziemlich eng begrenztes, smaragdgrünes Band im Spectrum bemerkbar ist; bei stärkerer Verdünnung jedoch tritt Durchlässigkeit im Orangeroth auf.

α-Nitroanthragallol Fig. 7, in Alkohol gelöst, zeigt bei grösserer Verdünnung eine sprungweise ansteigende Absorptionscurve gegen Violett.

Am auffallendsten jedoch sind die Absorptionsspectra der Amidoproducte Fig. 8, welche drei Absorptionsstreifen im Gelbgrün, Grün und Hellblau zeigen, jedoch wie dies bei derartigen Farbstoffen häufig der Fall ist, bei stärkerer Concentration in ein geschlossenes Band zusammenfliessen; die Amidoproducte, welche aus α- und β-Nitroanthragallol, sowie das aus der schmierigen Mutterlauge von β-Nitroanthragallol gewonnene zeigen die erwähnten drei Absorptionsstreifen genau an derselben Stelle, wie durch mehrfache Coincidenzversuche dieser Absorptionsstreifen sichergestellt wurde, jedoch scheint die

relative Stärke dieser drei Streifen nicht in allen Fällen vollkommen dieselbe zu sein, obgleich sie sehr ähnlich ist.

Die wässerige Lösung von β-Amidoanthragallol Fig. 9 zeigt gleichfalls getrennte Absorptionsstreifen, jedoch nicht so deutlich wie dies in der alkoholischen Lösung beobachtet werden konnte, vielmehr erscheinen nur bei grösserer Verdünnung zwei Absorptionsstreifen im Grün und Blaugrün, welche eine andere Lage im Spectrum besitzen, als dies bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung der Fall ist. In der alkoholischen Lösung ist die ganze Absorption weiter gegen die rothe Seite des Spectrums verschoben, während sie in der wässerigen Lösung etwas weiter gegen das stärker brechbare Ende des Spectrums zu liegt.

In ähnlicher Weise ist das Absorptionsband der Lösung von β-Nitroanthragallol in concentrirter Schwefelsäure Fig. 6 weiter gegen roth zu verschoben als das Absorptionsband der alkoholischen Lösung, ohne dass jedoch eine wesentliche Änderung des Aussehens der Absorptionsstreifen bei frisch hergestellter Lösung zu bemerken wäre, was übrigens ebenso wie die hier nicht speciell erörterten Absorptionsspectra unmittelbar aus der in Fig. 1—9 gegebenen, graphischen Darstellung hervorgeht«.

Herr Regierungsrath Prof. v. Perger hatte die Güte, die Nitro- und Amidoverbindungen auf die Färbekraft zu untersuchen und theilt uns darüber mit, dass diese Farbstoffe sich gleich den übrigen Alizarinfarbstoffen verhalten, d. h. gefärbte Metalllacke bilden. Die Farbtöne, welche die Nitroverbindungen auf Kattun, der mit Aluminium- und Eisenbeizen vorgedruckt ist, hervorrufen, sind lichtbraun.

Die Färbungen der drei Nitroverbindungen sind nicht wesentlich von einander zu unterscheiden, β-Nitroanthrogallol zeigt die relativ intensivste, Pseudonitroanthrogallol die schwächste Färbung bei gleichem quantitativen Ausfärben.

Die beiden Amidoproducte färben die aluminiumgebeizte Waare rothviolett, und zwar β-Amidoanthragallol intensiver als das α-Amidoproduct. Eisenbeizen werden grauviolett.

Gegen Seife (0·1% Lösung von Marseiller Seife) erwiesen sich die Proben bei 60° C. als echt.

Das Amidoderivat und die Nitroverbindungen wurden auf gebeizter Wolle gefärbt, zu welchem Zwecke Schafwolle mit Kaliumbichromat und Weinstein, Aluminiumsulfat und Weinstein, Eisensulfat, Aluminiumsulfat und Weinstein in bekannter Weise gebeizt wurde. Die derart vorbereiteten und gewaschenen Gewebe wurden mit je 6% Farbstoff (vom Gewicht der Waare) gefärbt.

	Aluminiumlacke	Chromlacke	Eisenaluminiumlacke
β-Amidoderivat färbt	violett	violett	dunkelviolettbraun
β-Nitroanthragallol färbt ...	dunkelbraun	dunkelgrünbraun	dunkelbraun.

Die Farbtöne des Amidoderivates zeichnen sich durch die violette Nüance aus, welche durch Eisenverbindungen wesentlich zu braunviolett geändert wird. Die Farbenintensität ist eine bedeutende, ebenso die Wasch- und Seifenechtheit.

Nach dem Verfahren der Erzeugung von Türkischroth erhielt man mit dem Amidoderivat violette seifenechte Färbungen, welche auch die Verwendbarkeit des Farbstoffes nach dieser Richtung erwiesen.

Benzoyl- und Nitrobenzoylanthragallol.

Bevor wir die früher beschriebenen Zersetzungsproducte des Pseudonitroanthragallols näher studirt hatten, versuchten wir, von einem Anthragallol, dessen Hydroxylgruppen geschützt waren, zu einem Nitroproducte zu gelangen. Da sich das Acetylanthragallol hiezu nicht eignete, stellten wir das bisher noch nicht bekannte Tribenzoylproduct her und nitrirten dieses.

Die Benzoylirung des Anthragallols gelang nach einigen Versuchen ziemlich leicht in folgender Weise: Man übergiesst das feingepulverte Anthragallol mit etwas mehr Benzoylchlorid als es eben noch aufsaugen kann und erwärmt den dicken Brei sehr vorsichtig, bis Alles gelöst ist. Dann verbindet man die Eprouvette oder das Kölbchen mit einem Steigrohr und erhitzt mehrere Stunden zum gelinden Sieden. Nach dem Abkühlen und längeren Stehen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher erst mit etwas Eisessig verrieben und dann abgesaugt wird. Die Krystalle werden mit Alkohol

gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gelblich abläuft. Umkrystallisirt wurde der Körper zuerst aus Eisessig, in welchem das Benzoylanthragallol in der Siedehitze ziemlich löslich ist. Er scheidet sich dann in kleinen schwefelgelben Blättchen aus. Der Schmelzpunkt stieg bei mehrmaligem Umkrystallisiren von 200 auf 211° C., während die vorgenommenen Verbrennungen einen mit steigendem Schmelzpunkt stetig fallenden Kohlenstoffgehalt erkennen liessen. Der Grund zu diesem anormalen Verhalten liegt wohl darin, dass durch die lange Einwirkung des kochenden Eisessigs eine theilweise Verseifung des Benzoylanthragallos eintritt. Thatsächlich konnte nach dem freiwilligen Verdunsten eines kleinen Theiles der Mutterlauge von der dritten Krystallisation das Auftreten von Benzoësäure constatirt werden. Um diesem Übelstande abzuhelfen, wurde folgende Krystallisationsmethode versucht und auch geeignet befunden: Das trockene Benzoylanthragallol wird in sehr wenig Benzoylchlorid bei Siedehitze gelöst — es ist in diesem sehr leicht löslich — und dazu kochender Eisessig in ziemlichem Überschuss gegeben. Beim Abkühlen scheidet sich der Körper recht schön in Blättchen aus, welche einen nach zweimaligem Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt von 207° C. zeigten.

Die Elementaranalyse des bei 120° getrockneten Benzoylanthragallos gab folgende Resultate:

I. 0·3256 *g* Substanz gaben 0·8754 *g* Kohlensäure und 0·1028 *g* Wasser.

II. 0·3785 *g* Substanz gaben 1·0495 *g* Kohlensäure und 0·1191 *g* Wasser.

III. 0·3769 *g* Substanz gaben 1·0138 *g* Kohlensäure und 0·1221 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_6H_4(CO)_2C_6H(O.C_6H_5CO)_3$
C........	73·33	73·24	73·36	73·95
H........	3·51	3·50	3·60	3·51

Bei einem Benzoylanthragallol, welches drei-, respective viermal aus kochendem Eisessig allein umkrystallisirt war,

wurde ein Kohlenstoffgehalt von nur 72·75%, respective 70·82% gefunden.

Nitrirung des Benzoylanthragallols.

Das Benzoylanthragallol ist gegen Salpetersäure ziemlich wiederstandsfähig und wird erst bei längerem Kochen mit derselben vollständig verbrannt, respective in ein Oxydationsproduct verwandelt. Bei der Nitrirung verfährt man auf folgende Weise: In rauchende Salpetersäure, welche auf etwa 30° erwärmt ist, trägt man portionsweise das Benzoylanthragallol ein und wartet immer, bis jede Partie sich gelöst hat. Dann erwärmt man stärker, auf etwa 50—55°, bis Gasentwicklung beginnt und stellt dann beiseite. Nach einiger Zeit erwärmt man wieder schwach und lässt dann ganz abkühlen. Dabei krystallisirt ein rothgelber Körper aus, welcher abfiltrirt wird. Aus der Mutterlauge kann durch Verdünnen mit Wasser eine neue Menge des Körpers gefällt werden. Das Nitrobenzoyl-Anthragallol ist in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig jedoch löslich. Aus letzteren beiden kann es auch umkrystallisirt werden. In kalter Kalilauge ist es unlöslich, beim Erhitzen tritt Verseifung ein, welche sich durch Grünfärbung der Lösung kennzeichnet. Der Schmelzpunkt ist 209°.

Der Analyse wurde eine Substanz unterworfen, welche aus Eisessig in schönen goldgelben Krystallblättchen erhalten wurde, und gab folgende Resultate:

0·3388 *g* Substanz gaben 0·8375 *g* Kohlensäure und 0·0914 *g* Wasser.

0·3010 *g* Substanz gaben 6·8 cm^3 Stickstoff bei 20·8° C. und 750 *mm*.

In 100 Theilen:

		$C_6H_4(CO)_2.C_6.NO_2.(C_6H_5COO)_3$
C	67·46	68·51
H	3·00	3·1
N	2·20	2·28

Was nun die Constitution der bisher beschriebenen Körper anbelangt, so kann man bei dem Pseudonitroanthragallol, da

es ein sehr labiler Körper ist, nur die Vermuthung aussprechen, dass es vielleicht nachstehende Constitution besitzt:

O
HC C COH
C C
HC COH
HC C=O
C C
CH C C
O N OH
O.

Jedoch erklärt diese Formel keineswegs die Gewichtszunahme von 24·4%, welche bei der trockenen Nitrirung gefunden wurde.

Da die beiden stabilen Nitroproducte α und β bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Phthalsäure geben, ist man gezwungen, bei beiden für die Nitrogruppe folgenden Ort anzunehmen:

$$(OH : OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4).$$

Das Nitrooxyalizarin von Strecker, das jetzige Nitropurpurin von Brasch, gibt mit Kalilauge eine johannisbeerrothe Färbe, unsere Nitroproducte aber, in ähnlicher Weise behandelt, werden grün gefärbt; und so kann wohl auch nicht daran gedacht werden, dass eines unserer Nitroproducte identisch mit dem Nitropurpurin wäre.

Die erwähnten Producte α und β, welche schon ihrem äusseren Ansehen nach vollständig verschieden sind, zeigen auch gegen Kalilauge ein ungleiches Verhalten, und zwar bleibt bei Körper β die schön grüne Farbe der alkalischen Lösung viel länger intact als bei Körper α.

Die weitere Untersuchung wird lehren, ob ein Übergang der einen Modification in die andere leicht möglich ist. Von allen theoretischen Speculationen soll vorderhand abgesehen werden, da wir noch nicht über genügendes experimentelles Beweismaterial verfügen, um die Isomerie der beiden Nitrokörper befriedigend aufzuklären.

Die beiden Amidoproducte dürften wohl als identisch angesehen werden können. Denn erstens sind, abgesehen von

ihrer äusserlichen Ähnlichkeit, die Spectralreactionen für beide identisch, und zweitens ist auch ihr Färbevermögen fast ganz dasselbe.

Wir wollen nun versuchen, eine Nitrogallussäure herzustellen, um durch Condensation derselben mit Benzoësäure zu einem der obigen Nitroproducte zu gelangen. Durch Condensation von Gallussäure mit Paranitrobenzoësäure wurde ein Product erhalten, welches bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Nitrophthalsäure gab. Dann wollen wir noch die Amidoproducte diazotiren, um zu Tetraoxyanthrachinon zu gelangen.

In Kürze zusammengefasst hat sich aus unserer Arbeit Folgendes ergeben:

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anthragallol bei —15° C. wird ein labiler rother Körper gebildet, der Pseudonitroanthragallol genannt wird.

Durch Einwirkung von Wasser auf dieses Product erhält man einen braungelben stabilen Nitrokörper, der die Zusammensetzung $C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_3NO_2$ hat und durch Reduction mit Schwefelammon in den Amidokörper $C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_3NH_2$ übergeführt wird.

Lässt man Alkohol auf das Pseudonitroanthragallol einwirken, so erhält man einen orangegelben Körper, der ebenfalls als ein stabiles Nitroproduct angesehen werden kann und aus welchem bei der Amidirung gleichfalls ein Amidoproduct erhalten wird.

Da die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei beiden Nitrokörpern Phtalsäure liefert, befinden sich ihre Nitrogruppen in demselben Kern wie die Hydroxylgruppen.

Ferner wurde das Tribenzoylanthragallol und das Mononitrotribenzoylanthragallol dargestellt.

Zum Schlusse erübrigt uns noch die angenehme Pflicht, Herrn Regierungsrath Prof. v. Perger, sowie Herrn Regierungsrath Prof. Eder für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.

M. Bamberger u. **F. Böck:** Nitroverbindungen des Anthragallols.

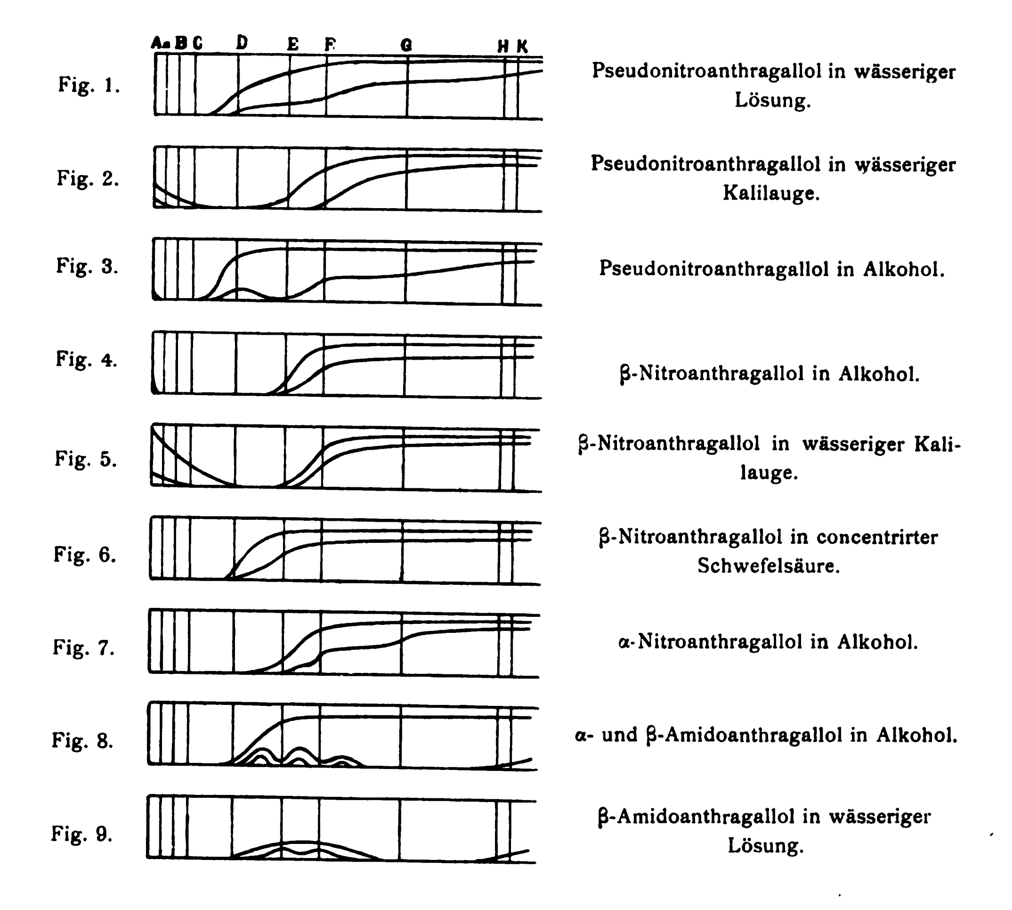


Fig. 1. Pseudonitroanthragallol in wässeriger Lösung.

Fig. 2. Pseudonitroanthragallol in wässeriger Kalilauge.

Fig. 3. Pseudonitroanthragallol in Alkohol.

Fig. 4. β-Nitroanthragallol in Alkohol.

Fig. 5. β-Nitroanthragallol in wässeriger Kalilauge.

Fig. 6. β-Nitroanthragallol in concentrirter Schwefelsäure.

Fig. 7. α-Nitroanthragallol in Alkohol.

Fig. 8. α- und β-Amidoanthragallol in Alkohol.

Fig. 9. β-Amidoanthragallol in wässeriger Lösung.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XV. SITZUNG VOM 3. JUNI 1897.

Der Secretär verliest die aus Anlass der fünfzigjährigen Jubelfeier der Akademie eingelaufenen schriftlichen Glückwünsche und Telegramme des Präsidiums der Böhmischen Kaiser Franz Josef-Akademie der Wissenschaften und Kunst, des Marine-Commandanten und Chefs der Marine-Section des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums Admiral Freiherrn Daublebsky v. Sterneck, des Directors der k. k. Geologischen Reichsanstalt Hofrathes Dr. Stache, des Präsidenten der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, ferner des Commandanten S. M. Schiffes »Pola« k. u. k. Linienschiffs-Capitäns v. Pott und des Mitgliedes des wissenschaftlichen Stabes für oceanographische Forschungen k. k. Regierungsrathes Prof. Luksch in Fiume.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht setzt die kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Kenntniss, dass dieselbe laut einer diesem Ministerium im Wege des k. und k. Ministeriums des Äussern zugekommenen Mittheilung der kaiserl. russischen Botschaft zur Theilnahme an dem in der zweiten Hälfte August d. J. in St. Petersburg stattfindenden internationalen Geologen-Congress eingeladen wird.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von Dr. L. Réthi vor, die im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführt wurde und den Titel trägt: »Die Stimmbandspannung, experimentell geprüft«.

XVI. SITZUNG VOM 18. JUNI 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. a., Heft I—II (Jänner bis Februar 1897); Monatshefte für Chemie, Bd. 18, Heft IV (April 1897).

Das c. M. Herr Prof. O. Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Zwei Grenzwerthe, von welchen das obere Integral ein besonderer Fall ist«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über räumliche Poncelet'sche Polygone« und
2. »Bemerkungen über symmetrische Correspondenzen ungeraden Grades«, beide Arbeiten von Prof. Dr. Gustav Kohn in Wien.
3. »Arbeiten zur Elektrodynamik. I. Zusammenhang der elektrischen Kräfte und Wellen«, von Dr. Ign. Schütz in Nürnberg.

Ferner legt der Secretär ein von Herrn Béla Vilmos, Techniker in Zürich, eingesendetes versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift führt: »Neue Motorentheorie und praktische Durchführung derselben«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung der Herren Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann in Czernowitz: »Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

1. »Über den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen«, von Dr. Rud. Wegscheider.
2. »Zur Kenntniss der Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers«, von H. Weidel und J. Pollak.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Bemerkungen zu den in der Sammlung G. H. Verall befindlichen Originalexemplaren Bigot's und Macquart's aus der Abtheilung der *Muscaria schizometopa* und Beschreibung von zwei *Hypoderma*-Arten«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. Josef Tuma, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Ein Phasenmessinstrument für Wechselströme«.

Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen

(I. Mittheilung)

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 1 Tafel.)

Einleitung.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über den Rohrzucker hatte Biot[1] im Jahre 1835 den Begriff der »specifischen Drehung« eingeführt und bezeichnete damit denjenigen Drehungswinkel $[\alpha]$, welchen eine Flüssigkeit zeigen muss, wenn sie in dem Volum vom 1 cm^3 1 g active Substanz enthält und in einer Schicht vom 1 dm Länge von polarisirten Strahlen durchdrungen wird. Biot fand, dass gleiche Länge des Beobachtungsrohres, gleiche Lichtquelle und Temperatur und dasselbe Lösungsmittel vorausgesetzt, die Ablenkungswinkel direct proportional dem Zuckergehalte der Lösungen sich verhielten, somit für $[\alpha]$, d. i. für die specifische Drehung immer derselbe Werth, unabhängig von der Concentration der beobachteten Lösung resultire.

Diese Anschauung, welche von Biot zunächst in Form eines für alle activen Lösungen geltenden Satzes ausgesprochen wurde, erwies sich bei späteren Untersuchungen als nicht ganz zutreffend. Biot selbst machte auf Grund seiner Beobachtungen

---

[1] Biot, Mém. de l'Acad., *13*, 116; vergl. auch Landolt, Das optische Drehungsvermögen.

an Weinsäure, Campher, Terpentinöl etc. ausdrücklich darauf aufmerksam, dass die aus Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen mehr oder weniger veränderliche Zahlen sind und demnach die Moleküle der activen Substanzen durch die Gegenwart der inactiven Flüssigkeitstheilchen eine Veränderung zu erleiden scheinen. Die Untersuchungen von Oudemans jun.[1] und Hesse[2] u. A. bestätigten die Thatsache, dass percentuell verschiedenen Lösungen activer Substanzen ungleiche specifische Drehung zukommt, und zwar in der Weise, dass, je nach der Natur der gelösten activen Substanz und des inactiven Lösungsmittels, bald eine Zunahme, bald eine Abnahme der berechneten specifischen Drehung sich ergibt.

Neuerliche sorgfältige Untersuchungen[3] lehrten, dass selbst die wässerigen Rohrzuckerlösungen, bei denen man doch vor Allem die Proportionalität von Drehungswinkel und Concentration als geltend annahm, mit steigender Verdünnung eine, wenn auch bloss geringe, so doch unzweifelhafte Änderung der specifischen Drehung erleiden. Durch diese Erfahrungen verlor der Ausdruck $[\alpha]$ in der Form $[\alpha]_\lambda^t$ definitiv den Charakter einer constanten Grösse, und es wurde die Berücksichtigung eines neuen Factors, des Procentgehaltes p (d. i. Anzahl Gramm activer Substanz in 100 g Lösung) nöthig, um überhaupt vergleichbare Resultate zu ermöglichen.

Soll nun der Natur der durch die Verschiedenheit des Procentgehaltes von Lösungen bedingten Änderung der specifischen Drehung näher getreten werden, so ist es offenbar nothwendig, das jeweilige Abhängigkeitsverhältniss dieser beiden Grössen untereinander bei continuirlicher Änderung derselben festzustellen. Dieser Forderung kann durch die Formel $[\alpha]_\lambda^t = C + ap + bp^2 + cp^3 \ldots$ oder durch eine andere Gleichung, in welcher die specifische Drehung sinngemäss als eine Function des Procentgehaltes vorgeführt wird, Rechnung getragen werden. $C, a, b, c, d \ldots$ sind dann aus zugehörigen Zahlenpaaren (Procentgehalt und specifische Drehung) berechnete constante

[1] Oudemans, Pogg. Ann., *148*, 337; Liebig's Annalen, *166*, 65.

[2] Hesse, Liebig's Annalen, *176*, 89, 189.

[3] B. Tollens, Ber. d. chem. Ges., *10*, (1877), S. 1403; M. Schmitz, ibid. *10*, 1414; R. Přibram, ibid. *20*, 1848 (1887).

Grössen. Je nach dem Charakter der zu berechnenden Linie und je nach dem Grade der angestrebten Genauigkeit können die Constanten $b, c, d \ldots$ ihrer Kleinheit wegen allenfalls vernachlässigt werden. Wird $b, c, d \ldots$ gleich Null, so vereinfacht sich der obige Ausdruck zu $[\alpha]^t_\lambda = C + ap$, in welchem Falle die durch die Verschiedenheit des Procentgehaltes bedingte Veränderung der specifischen Drehung bei graphischer Darstellung einer geraden Linie entspricht.

Der Werth derartiger Gleichungen wurzelt darin, dass hiedurch ermöglicht wird, zu jedem gegebenen Procentgehalt den zugehörigen Werth der specifischen Drehung durch Rechnung zu finden. Naturgemäss wird die Übereinstimmung der Rechnung und des wirklichen Werthes von gewissen Bedingungen abhängen. In diesem Sinne haben wir zunächst interpolirte Zahlenpaare von den durch Extrapolation erhaltenen zu unterscheiden.

Der Extrapolation hat man bisher deshalb eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt, weil sie das einzige Mittel bietet, die specifische Drehung solcher Substanzen, die sich polarimetrisch direct nicht untersuchen lassen (feste Körper), auf indirectem Wege, und zwar aus den Daten der polarimetrischen Grössen ihrer Lösungen abzuleiten. Im Allgemeinen wird jedoch diese indirecte Ermittelung der specifischen Drehung um so unsicherer ausfallen, je weniger löslich der betreffende Stoff ist, d. h. je grösser das unbestimmbare Procentintervall bleibt. Desgleichen werden Berechnungen der specifischen Drehung für sehr starke Verdünnungen (insbesondere für unendliche Verdünnungen) Vorsicht erheischen. Gerade hinsichtlich dieses Falles liegen eine ganze Reihe von Beispielen[1] vor, die darthun, dass die specifische Drehung sehr verdünnter Lösungen den Gleichungen, die aus concentrischen Lösungen angehörenden Werthen berechnet wurden, nicht mehr gehorcht. Wir kommen auf diesen Specialfall der Extrapolation in einer späteren Abhandlung zu reden.

Weniger empfindet man, so scheint es wenigstens, die Unsicherheit der Interpolation, die vielfach bloss praktischen

[1] Vergl. z. B. Přibram's Untersuchungen über Weinsäure, Nicotin, Rohrzucker (B. Berichte, XX [1887], S. 1840 u. f.).



Bedürfnissen dient. Die Berechtigung der Interpolation hängt selbstverständlich vor Allem von der Anzahl der zur Berechnung der Drehungslinie und deren Prüfung verwendeten Zahlenpaare, weiter auch von der gleichmässigen Entfernung der empirisch bestimmten Punkte ab. Als dritten Umstand, auf den wir besonderes Gewicht legen möchten, führen wir die Gleichartigkeit des Verlaufes der Drehungslinie an. Wenn man nämlich in speciellen Fällen den Verlauf der Drehungslinien näher betrachtet, so lassen sich zunächst, freilich mehr oder minder scharf, zweierlei Linienkategorien unterscheiden: solche Linien, die in ihrer ganzen Ausdehnung einen gleichmässigen Verlauf bekunden, und solche, deren Verlauf die Vermuthung wachruft, es könne sich im vorliegenden Falle um zwei oder mehrere. verschiedenen Gesetzen unterworfene Einzelnlinien handeln, die bloss deshalb keine eigentlichen Durchschnittspunkte (Knicke) aufweisen, weil an der betreffenden Stelle mangels empirisch bestimmter Punkte willkürliche Abrundungen vorgenommen wurden. Diese a priori nicht abweisbare Möglichkeit gebietet eine gewisse Vorsicht bei Vornahme von Interpolationen.

Es scheint, dass man bisher der Möglichkeit des Auftretens derartiger »Curvencombinationen« bei polarimetrischen Untersuchungen nicht die gebührende Beachtung geschenkt hat, obgleich z. B. bei den Löslichkeitscurven solche Knicke längst bekannt und erklärt sind. Bei polarimetrischen Untersuchungen hat man bislang von einer Zustandsänderung in der Lösung wohl nur dann gesprochen, wenn der Verlauf der Curve eine von der ursprünglichen vollkommen abweichende Richtung zeigte (Minima und Maxima der specifischen Drehung). Nun muss aber nicht immer ein vollständiger Richtungswechsel im Verlauf der Curve Platz greifen, und dennoch kann sich bei der graphischen Darstellung eine in der Lösung erfolgte Zustandsänderung in unzweifelhafter Weise zu erkennen geben, wie dies ja wieder bei Löslichkeitsbestimmungen bereits nachgewiesen ist.

Wenn nun die in der Lösung befindlichen Substanzen Zustandsänderungen unterworfen, wenn somit unter wechselnden Bedingungen verschiedene chemische Individuen in Lösung

vorhanden sind, so ist zu vermuthen, dass sie auch in der Gestalt und Lage der betreffenden Curven zum Ausdruck kommen.

Sowie die in verdünnten Lösungen vor sich gehenden Dissociationen je nach dem Grade der Verdünnung auf die physikalischen Constanten von Einfluss sind, so kann wohl auch in concentrirteren Lösungen, in denen Gelegenheit zur Bildung von Molekülaggregaten, bei wässerigen Lösungen speciell die Möglichkeit der Bildung von Hydraten gegeben ist, die Zustandsänderung durch das Auftreten einer von der ursprünglichen ganz abweichenden Curve sich zu erkennen geben.

Wir sind uns vollkommen klar darüber, dass es nicht angeht, eine bei der graphischen Darstellung von Beobachtungsresultaten erhaltene Curve ohne gewichtige Gründe zu theilen, die Theile als eigentlich verschiedenen Curven angehörig anzusprechen und als den Ausdruck einer tiefer gehenden Veränderung der gelösten activen Substanz zu betrachten. Dies wird von vornherein selbst dann nicht zulässig sein, wenn so weitgehende Abweichungen von dem ursprünglichen Verlaufe vorliegen, wie es z. B. bei den Vogel'schen[1] Untersuchungen des Kampfers in Valeriansäure- und Capronsäurelösung der Fall ist.

Zur Stütze derartiger Schlussfolgerungen über die Ursache der Änderung der specifischen Drehung müssen immer Parallelversuche vorliegen, nach welchen analoge Änderungen in Bezug auf mindestens noch eine weitere physikalische Eigenschaft der betreffenden Substanz sich ergeben.

Von diesem Gesichtspunkte gehen die in neuerer Zeit mit polarimetrischen Untersuchungen combinirten Messungen des elektrischen Leitungswiderstandes, sowie die Moleculargewichtsbestimmungen der activen Substanz in Lösung aus, und es lässt sich nicht verkennen, dass derartige ergänzende Bestimmungen bereits mehrfach zur Aufhellung früher dunkler Fragen beigetragen haben. Indess darf anderseits nicht übersehen werden, dass die Einwirkung des elektrischen Stromes, die Änderung des Aggregatzustandes, ja zuweilen selbst eine

[1] Inaugural-Dissertation, Berlin 1892.



geringe Änderung der Temperatur andere Bedingungen schafft, die eine Verschiedenheit der in Betracht kommenden, zum Vergleiche dienenden Momente zur Folge haben kann. Zur Controle der Vermuthung, die specifische Drehung einer optisch activen Lösung habe sich von einem bestimmten Concentrationspunkte an wesentlich geändert, wird es sonach besser sein, sich auf Methoden zu beschränken, bei denen die zu untersuchende Substanz zweifellos unter vollkommen unveränderten Bedingungen zur Beobachtung gelangt. Derartige Methoden sind vor Allem die Bestimmung des Brechungsindex, die Ermittelung der Zähigkeit und die Feststellung der Volumänderung.

Die Combination der polarimetrischen Untersuchung mit der Refractometrie ist bereits von Kannonikoff[1] mit Erfolg durchgeführt worden und hat zu bemerkenswerten Schlussfolgerungen geführt. Allerdings verfolgen Kannonikoff's Arbeiten ein anderes Ziel als es hier angedeutet ist; wir dürften noch bei anderer Gelegenheit Veranlassung finden, die refractometrischen Untersuchungen in den Kreis unserer Erwägungen einzubeziehen. Von Zähigkeitsbestimmungen ist vorläufig nicht viel zu erwarten. Die bisher durchgeführten zahlreichen einschlägigen Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich hier um ziemlich complicirte Verhältnisse handelt und es nicht leicht ist, zu einfachen stöchiometrischen Beziehungen zu gelangen.

Günstiger gestaltet sich die Benützung der volumetrischen Methode (Feststellung der Contractionsgrösse), die sich ja auch anderweitig bereits bestens bewährte.[2] Die Benützung der Volumcontraction, als Stütze für die Annahme der etwaigen Änderung der specifischen Drehung, leuchtet im Principe schon desshalb ein, weil ja beide Grössen als Functionen des specifischen Gewichtes nothwendig in ursächlichem Zusammenhange stehen werden.

Als ein Vortheil der volumetrischen Vergleichung mag ferner der Umstand Erwähnung finden, dass die mitunter

---

[1] Journal für prakt. Chemie. N. F. *49*, 137 (1894).

[2] Vergl. Ostwald's Volumetrische Studien im Journal für prakt. Chemie.

minder auffällige Änderung der Curve für die Drehung durch die sehr deutlich hervortretende Änderung der correspondirenden Volumcontractionslinie (Maximum) eine theoretische Stütze erfährt. Weiterhin sei hier noch der stöchiometrischen Beziehungen gedacht, in Bezug auf welche Horstmann[1] Folgendes bemerkt: »Mit steigender Temperatur ändert sich die Grösse der Contractionen, aber meistens scheint das Maximum bei demselben Mengenverhältniss stehen zu bleiben. Dieser Umstand unterstützt die Ansicht, dass die Contraction durch die Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss innerhalb der Mischung bedingt werde, eine Ansicht, welche durch die Zusammensetzung der Gemische mit grösster Contraction nahegelegt wird.« »Aber freilich lässt sich kaum entscheiden«, sagt Horstmann weiter, »ob es genau damit zusammenfällt, da die Grösse der Contraction in der Nähe des Maximums sich sehr langsam mit wechselnder Zusammensetzung ändert.«

Will man daher derartigen Fragen näher treten, so ist es erforderlich, in der Nähe des in Betracht kommenden Volumminimums eine Reihe von in ihren Contractionen nahe aneinander liegender Lösungen der Untersuchung zu unterziehen.

Zur Prüfung der im Vorangehenden angedeuteten Gesichtspunkte haben wir eine Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Materialien durchgeführt und wollen nun in Folgendem zunächst über die bei Nicotinlösungen erhaltenen Resultate berichten.

I. Versuche mit Nicotinlösungen.

A. Vorbemerkungen.

Die experimentellen Schwierigkeiten, welche das Nicotin bei der Untersuchung bietet, hatten wir reichlich Gelegenheit, im Laufe der Arbeit kennen zu lernen. Dennoch haben wir uns nicht abschrecken lassen und waren bemüht, das Verhalten dieser Substanz soweit als möglich klar zu legen, weil gerade beim Nicotin die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Hydraten eine grosse ist. Hiefür spricht die starke Wärmeentwickelung

[1] Horstmann, Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung (Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, III. Abth., I. Bd., 1. Hälfte, II. Capitel, S. 454).

beim Lösen von Nicotin in Wasser, hiefür spricht auch die Erfahrung,[1] dass wässerige, nicht allzu verdünnte Nicotinlösungen beim Erwärmen eine Trübung zeigen, die von einer Abscheidung von Nicotin herrührt und beim Abkühlen wieder verschwindet.

Es ist hiebei als bemerkenswerthe Thatsache hervorzuheben, dass sich stark concentrirte und stark verdünnte Lösungen, wenn sie selbst bis 100° C. erwärmt werden, nicht trüben, während Lösungen von mittlerer Concentration schon unter 100° C. sich stark trüben, z. B. eine circa 35⁰/₀ige Nicotinlösung schon bei 70°, eine etwa 70⁰/₀ige bei 80° C. Gleiche Stoffindividuen könnten derartige Differenzen nicht hervorrufen.

Unwillkürlich wird man bezüglich dieser Erscheinung an das Verhalten der wässerigen Lösungen des Coniins, welches auch sonst dem Nicotin nahe steht, gemahnt.[2] Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Theile Wasser etwa 1 Theil Coniin; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das Coniin selbst löst bei niederer Temperatur etwa $^1/_4$ Theile Wasser, bei —5° C. sogar etwas mehr als ein gleiches Gewicht. Auch diese Lösungen wurden beim Erwärmen durch Wasserausscheidung trübe. Die Vorgänge bei Nicotin und Coniin erscheinen hiemit im Wesentlichen als gleich, nur treten sie bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen auf.

Berücksichtigt man nun, dass man das Vermischen zweier Flüssigkeiten als einen Lösungsprocess ansehen kann, so lässt sich das allmälige Eintragen von Wasser in Coniin als eine Lösung des Wassers in Coniin, das allmälige Eintragen von Coniin in Wasser umgekehrt als eine Lösung von Coniin in Wasser auffassen, wobei die Continuität dieser Lösungen für mittlere Concentrationen unterbrochen ist.

Analog dürfte man bei Nicotinlösungen, auf das Verhalten derselben bei höherer Temperatur gestützt, wenn man von etwaigen Dissociationen in sehr verdünnten Lösungen absieht, annehmen, dass sich die concentrirten Lösungen als Lösungen

---

[1] Přibram, Ber. der chem. Ges. *20*, 1847.

[2] Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 1882, S. 913.



von Wasser in Nicotin, die verdünnteren als wässerige Nicotinlösungen darstellen, wobei jedoch für mittlere Temperaturen die Continuität beider erhalten bleibt.

Den wässerigen Nicotinlösungen kann nun ein anderes specifisches Drehungsvermögen zukommen als dem wasserhaltigen Nicotin, ein Umstand, der eine Störung der Einheitlichkeit der bezüglichen Curve zur Folge haben kann. Diese Vermuthung wird durch die Beobachtung Landolt's,[1] der zuerst exacte und umfassende polarimetrische Bestimmungen bei wässerigen Nicotinlösungen vornahm, bestärkt. Landolt bemerkt selbst, seine Resultate zusammenfassend (l. c. S. 322), dass die specifische Drehung des Nicotins bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, nach und nach aber schwächer werdende Verminderung erfahre. Eine genauere Betrachtung der von Landolt für die specifische Drehung wässeriger Nicotinlösungen entworfenen Curve schliesst auch die Annahme nicht aus, dass der dem Intervall 100—70% angehörende Theil der Curve eine andere Richtung hat als der dem Intervall 10—55% zukommende, und dass der allmälige Übergang, den die Zeichnung darlegt, dadurch veranlasst wird, dass das mittlere, dem Procentgehalt 55—70 entsprechende Curvenstück, welches die beiden Äste verbindet, nur einen experimentell festgestellten Punkt enthält (65%), während die übrigen Punkte durch graphische Interpolation erhalten wurden.

Nun ist wohl zu berücksichtigen, dass das Maximum der Volumcontraction gerade in das kritische Procentintervall (55 bis 70) fällt. Dass beim Vermischen von Nicotin mit Wasser unter nicht unbedeutender Wärmeentwickelung eine erhebliche Volumcontraction erfolgt, wurde bereits von Landolt hervorgehoben und darauf hingewiesen, dass die Dichte der Lösung bei dem Verhältniss von 65·9 Theilen Nicotin auf 34·1 Theile Wasser ein Maximum erreicht. In der gegenwärtig in Druck befindlichen neuen Auflage seines Buches »Das optische Drehungsvermögen« macht Landolt[2] darauf aufmerksam, dass

[1] Liebig's Annalen, *189*, 241 ff.

[2] Herr Geheimrath Prof. Landolt war so liebenswürdig, uns die Correcturbogen zur Benützung zu überlassen, wofür ihm auch hier noch bestens gedankt sei.



die erwähnte Lösung der Zusammensetzung $C_{10}H_{24}N_2 + 5H_2O$ entspricht.

Wenn auch diese Lösung das grösste specifische Gewicht hat und den beiden nächstliegenden, in Landolt's Tabelle angeführten Mischungen vom Procentgehalt 78·39 und 53·48 bereits ein kleineres specifisches Gewicht zukommt, so bleibt es doch unentschieden, ob das Maximum genau bei 65·9% Nicotin oder zwischen 78 und 65%, oder endlich zwischen 65 und 53% liegt.

Dem Intervall 53—78% lassen sich folgende Hydrate subsummiren:

1 Mol.	Nicotin	+3 Mol.	Wasser,	entsprechend	74·96%	an reinem	Nicotin.
1 »	»	+4 »	«	»	69·19%	»	»
1 »	»	+5 »	»	»	64·28%	»	»
1 »	»	+6 »	»	»	59·95%	»	»
1 »	»	+7 »	»	»	56·20%	»	»

Orientirende Untersuchungen schränkten dieses Intervall ein und ergaben, dass die grösste Dichte sich auf die Lösungen mit dem Gehalte von 64—70% an Nicotin erstreckt.

Wir haben es für wünschenswerth erachtet, zum Zwecke der genauen Feststellung der Beziehungen zwischen der Volumänderung (Maximum der Contraction) und dem polarimetrischen Verhalten Lösungen von nahe aneinander liegenden Concentrationen der Beobachtung zu unterziehen und dabei auch einige ausserhalb des erwähnten Intervalles gelegene Punkte neuerlich bestimmt, um einen Überblick über den ganzen Verlauf der Curve zu gewinnen.

B. Reinigung des Nicotins.

Das zu unseren Versuchen verwendete Nicotin war aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen und trug die Marke »purissimum«. Es besass eine intensiv gelbe Farbe und konnte, so wie es vorlag, zu den polarimetrischen Untersuchungen nicht verwendet werden. Wir versuchten zunächst eine Reinigung durch fractionirte Destillation und benützten hiezu den von Landolt eingeschlagenen Weg der Destillation im Wasserstoffstrome. Bezüglich dieser Destillation bemerkt

Landolt[1] Folgendes: »Von 225° an begann Nicotin, zuerst gemengt mit noch etwas Wasser, überzugehen; das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer stieg rasch bis zu 244° (corr. 249°), wo dann das eigentliche Sieden begann. Beim Heraufziehen in den Dampfraum zeigte das Thermometer 241·5 bis 242° (corr. 246·6—246·8) und diese Temperatur blieb während der ganzen Dauer der Destillation constant.«

Ähnlich äussert sich J. Hein,[2] indem er sagt: »Bei der durch sehr langsam gesteigertes Erhitzen erreichten Siedetemperatur von 242—243° destillirte farbloses Nicotin über. Laiblin[3] fand den Siedepunkt zwischen 240—242°, während Barral[4] und Schloesing[5] hervorheben, dass das Nicotin schon bei viel niedrigerer Temperatur zu destilliren beginnt und bei der Siedetemperatur theilweise Zersetzung erleidet.

Wir haben es auf Grund unserer Versuche und im Interesse der Gewinnung eines möglichst reinen Präparates vortheilhaft gefunden, das Nicotin nicht zu überhitzen, da wir beobachteten, dass bei stärkerer Erhitzung, wie sie zur Erreichung der normalen Siedetemperatur erforderlich ist, das überdestillirte Nicotin stets einen stärker gelblichen Stich zeigte, während es uns gelang, bei langsamer Destillation im Wasserstoffstrome schon bei einer weit unter dem von Landolt angegebenen Siedepunkte dasselbe farblos in die Vorlage zu bekommen.

Wir benützten dabei als Destillationsgefäss eine tubulirte Retorte mit langem, durch den ganzen Kühler gehendem Hals und konnten so die Berührung der heissen Dämpfe mit Kautschuk- und Korkverbindungen vermeiden. Das Thermometer zeigte im Dampfe bedeutend tiefere Temperaturen an, als wenn es in die Flüssigkeit eingetaucht wurde. Je nachdem die Destillation langsamer oder rascher vor sich ging, zeigte das im Dampfe befindliche Thermometer bei ein und demselben Prä-

---

[1] Ann. d. Chemie, *189*, 317.

[2] Über das specifische Drehungsvermögen und Moleculargewicht des Nicotins in Lösungen. Inaugural-Dissertation, Berlin 1896.

[3] Laiblin, Annal. d. Chemie, *196*, 133.

[4] Vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe (1882), S. 1166.

[5] Ann. de Chimie et de Physique, IIIe sér., *19*, 232.



parat erheblich differirende Temperaturen (150—200°), in die Flüssigkeit getaucht ebenfalls, jedoch unerheblich differirende Temperaturen. Wir beobachteten in letzterem Falle 238, 239, 240, 241°; bei sorgfältig gleich gehaltenen Bedingungen blieb die Temperatur stets constant.

Offenbar erfolgt also bei der Destillation, wie dies auch Barral annimmt, eine je nach den Verhältnissen wechselnde Zersetzung des Nicotins. Damit im Zusammenhange stehen wohl die Schwankungen, die wir bei Feststellung des Drehungswinkels beobachteten, wenn verschiedene, bei derselben constanten Temperatur übergegangene Partien zur Untersuchung gelangten. Wir fanden bei Beobachtung im 1 *dm* Rohr bei 20° für die einzelnen Fractionen den Drehungswinkel $\alpha = 165—166\cdot6°$ Auch Hein führt ähnliche Schwankungen an, denn seine Beobachtungen ergaben für dieselben Verhältnisse $\alpha = 165\cdot38$ bis $166\cdot72°$, während von Landolt nur eine Beobachtung vorliegt, die zu einer wesentlich kleineren Zahl führte. Für $t = 20°$ und $l = 0\cdot999$ *dm*: $\alpha = 163\cdot2°$, $[\alpha]_D = 161\cdot55°$. Gennari[1] fand $[\alpha]_D = -162\cdot84$.

Wenn man bedenkt, dass es sich in allen diesen Fällen um, durch sorgfältige Fractionirung gereinigte Präparate von constantem Siedepunkt handelt, so wird es klar, dass selbst geringe und schwer zu beseitigende Verunreinigungen die Drehung des Nicotins erheblich beeinflussen können, und dass wir somit in der polarimetrischen Untersuchung ein äusserst empfindliches Hilfsmittel besitzen, um die Reinheit des Präparates zu erkennen, ein Hilfsmittel, das selbstverständlich die elementaranalytische Untersuchung an Empfindlichkeit weit übertrifft.

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei der fractionirten Destillation des Nicotins partielle Zersetzung erfolge, legte den Gedanken nahe, die Destillation im Vacuum vorzunehmen. Indess zeigte sich, dass in diesem Falle das Destillat einen merklich stärkeren Stich ins Gelbe besitzt, weshalb wir für die Folge das Landolt'sche Verfahren der Destillation im Wasserstoffstrome beibehielten.

---

[1] Zeitschrift f. phys. Chemie. *19*, 130 (1896).

Wir haben im Hinblicke darauf, dass die sorgfältigste Fractionirung nicht hinreichte, gewisse geringe Verunreinigungen zu beseitigen, der Destillation ein auf der Überführung des Nicotins in ein Salz basirtes Reinigungsverfahren vorangehen lassen. Nach vielen, mannigfach variirten Reinigungsversuchen, auf deren Beschreibung hier wohl verzichtet werden kann, sind wir endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, das uns wenigstens ermöglichte, die Differenz der Drehungswinkel der einzelnen Fractionen auf ein kleines Intervall ($\alpha_D^{20°} = 160 \cdot 0 - 166 \cdot 6$) einzuschränken und zu nahezu farblosem Destillat zu gelangen.

Das Nicotin wurde in wässeriger Lösung durch die entsprechende Menge von Citronensäure (gleiche Molecüle) in das Citrat übergeführt. Die Lösung behielt zunächst den tabakartigen Geruch bei, der bekanntlich dem reinen Nicotin nicht eigen ist. Unterwirft man diese wässerige Lösung der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen ein neutral reagirender Körper über, der intensiven Tabakgeruch besitzt. Allein es gelingt auf diesem Wege kaum, diesen neutralen Körper vollkommen zu entfernen, und wir haben es deshalb vorgezogen, durch wiederholte Extraction mit Äther die Nicotinlösung von dieser Beimengung zu befreien. Lässt man die ätherische Ausschüttelung verdunsten, so hinterbleibt ein bräunlich gefärbter Rückstand, der, mit Wasser geschüttelt, auf Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure intensiv rothviolett färbt.

Die wässerige Citratlösung wurde nun vorsichtig mit einer der verwendeten Menge Citronensäure äquivalenten Menge Kaliumcarbonat versetzt und nun abermals mit Äther ausgeschüttelt. Diese Ätherauszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers einen öligen Rückstand, der der Hauptmenge nach aus Nicotin von bräunlicher Farbe bestand und noch immer mit HCl die vorerwähnte Reaction gab. Diese Nicotinparthie wurde, als noch nicht genügend rein, für unsere polarimetrischen Versuche nicht in Verwendung gezogen. Das reinste Nicotin enthielt vielmehr die mit Äther ausgeschüttelte, wie vorhin erwähnt, mit Kaliumcarbonat versetzte wässerige Lösung. Sie wurde mit der hinreichenden Menge von Kalilauge vermengt und rasch einigemal mit Äther erschöpft. Der nach dem

Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Rückstand dieser Auszüge hatte stets nur eine lichtgelbe Farbe und gab gar keine oder nur eine schwache Färbung mit Salzsäure. Diese Nicotinpartie war es, die wir ausschliesslich nach weiterer Reinigung für unsere Beobachtungen benützten. Selbe wurde mit etwa der 50fachen Menge Petroläther und getrocknetem Kaliumcarbonat versetzt. Hat man von letzterem Salz eine hinreichende Menge zugefügt, so klärt sich die Anfangs trübe Petrolätherschichte beim Schütteln allmälig vollkommen und nimmt die Gesammtmenge des vorhandenen Nicotins wasserfrei auf. Nach mehrtägigem Stehen, unter wiederholtem Schütteln, wurde die Petrolätherlösung abgetrennt, filtrirt und der Petroläther, so weit möglich, durch Destillation entfernt. Der nun bleibende Rückstand von Nicotin gab weder in der Kälte noch beim Erwärmen irgend welche Färbung mit Salzsäure; eine solche trat allerdings wieder allmälig auf, wenn das Nicotin einige Tag ungehindertem Licht- und Luftzutritt ausgesetzt blieb.

Wir schliessen aus diesem Verhalten, dass die Reaction mit Salzsäure, welche von Palm[1] herrührt und von ihm zum Nachweis geringer Mengen von Nicotin empfohlen wird, überhaupt nicht dem reinen Nicotin zukommt, sondern auf dessen Zersetzungsproducte oder Beimengungen zurückzuführen ist. Wir haben uns derselben in der Folge deshalb auch zum Nachweis solcher Verunreinigungen, beziehungsweise zur Constatirung der Reinheit unserer Präparate bedient.[2]

Das nach dem beschriebenen Verfahren gereinigte Nicotin, wurde zum Zwecke völliger Entwässerung mit frisch geglühtem Calciumoxyd versetzt, unter öfterem Umschütteln einige Tage in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen und dann der fractionirten Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen,

[1] Vergl. Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe, S. 1168.

[2] Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dass das Merck'sche Präparat stets die erwähnte Rothfärbung in schwachem Grade zeigte. Indess wollen wir gerne zugeben, dass das Präparat in der Fabrik sorgfältig gereinigt war und die Bezeichuung »purissimum« rechtfertigt. Haben wir uns doch selbst überzeugt, dass auch bei den nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen, reinsten Partien nach längerem Aufbewahren wieder die Rothfärbung mit Salzsäure sich einstellte.

wobei immer wieder bezüglich des Siedepunktes das früher erwähnte Verhalten beobachtet wurde.

C. Das Drehungsvermögen des Nicotins.

Dass auch bei sorgfältiger Reinigung und vorsichtiger Destillation die nach gleicher Methode zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Präparate bei Feststellung des Drehungswinkels noch kleine Differenzen geben können, zeigt folgende Zusammenstellung der Beobachtungsresultate von fünf, bei langsamer, gleichmässiger Destillation erhaltenen Präparaten von ganz gleichem, constanten Siedepunkt (für 1 *dm* Rohr):

$$\alpha_D^{20}$$

$$\begin{aligned} I &= 166\cdot64 \\ II &= 166\cdot26 \\ III &= 166\cdot46 \\ IV &= 166\cdot48 \\ V &= 166\cdot15. \end{aligned}$$

Die von uns beobachteten Drehungswinkel liegen somit höher als der seinerzeit von Landolt angegebene (163·2), aber auch höher als jener den Hein als Mittel aus mehreren Bestimmungen, möglicher Weise nicht ganz identischer Präparate annimmt. Berücksichtigt man, dass die specifische Drehung in sehr stark concentrirten Lösungen mit dem Procentgehalte rapid ansteigt, so wird man annehmen können, dass das Nicotin, welches den grössten Drehungswinkel ergibt, auch das relativ reinste Präparat darstellt, und es ist möglich, dass, wenn es in der Folge gelingen sollte, ein absolut reines Nicotin zu gewinnen, dieses ein, wenn auch unbedeutend, doch noch etwas höheres Drehungsvermögen zeigen könnte, als wir bereits gefunden haben.

D. Versuchsanordung.

Mit Recht pflegt man ein und dasselbe Ausgangsmaterial für einschlägige Untersuchungen zu verwenden, um nach jeder

Hinsicht hin wirklich vergleichbare Resultate zu ermöglichen. Dieser Vorbedingung konnten wir im vorliegenden Falle nur theilweise genügen.

Grössere Mengen von Nicotin auf einmal durch Destillation zu reinigen, geht nämlich nicht an, weil dann, zumal bei der nöthigen langsamen Destillation, das Nicotin wegen der lange währenden höheren Temperatur um so leichter der Zersetzung anheimfällt. Es ist deshalb vortheilhaft, nur kleinere Mengen von Nicotin, wie es auch seinerzeit Landolt gethan, auf einmal zu destilliren. Die so gewonnenen Einzelnfractionen werden freilich, wie schon erörtert wurde, nicht ganz dasselbe Drehungsvermögen besitzen, man hat es aber in der Hand, nur wenig sich unterscheidende Präparate zur weiteren Untersuchung zuzulassen, so dass der schliessliche mittlere Fehler doch kleiner ausfällt, als wenn grössere Mengen auf einmal verarbeitet worden wären.

Auch von einem Vermengen der einzelnen Fractionen zum Zwecke der Herstellung der Lösungen wurde Umgang genommen. Die Herstellung und Untersuchung so vieler Lösungen, die wir zur Erlangung eines Urtheiles glaubten berücksichtigen zu müssen, hätte sich naturgemäss selbst bei möglichst grösster Ausnützung der Zeit und Raschheit der Arbeit auf viele Tage erstrecken müssen. Die Erfahrung lehrte nun, dass ein solches Zuwarten in unserem Falle unzulässig ist. Wir haben uns nämlich überzeugt, dass wässerige Nicotinlösungen bei mehrtägiger Aufbewahrung eine stete Abnahme der beobachteten Drehung zeigen, die nicht etwa bloss als die Folge eines allmäligen Ausgleiches, des Eintretens einer Gleichgewichtsphase angesehen werden kann, sondern jedenfalls auch auf Rechnung der partiellen Veränderung des in Lösung befindlichen Nicotins zu setzen ist. Beweis dessen die Thatsache, dass sorgfältig gereinigtes Nicotin nach wenige Tage währender Aufbewahrung selbst bei möglichstem Luft- und Lichtausschluss sich verfärbte und allmälig niedrigere Drehungswerthe zeigte.

Diese Gründe dürften es rechtfertigen, dass wir es vorgezogen haben, das Nicotin nie längere Zeit stehen zu lassen, sondern immer nur frisch destillirte Partien, deren Brauchbarkeit durch jedesmalige neue polarimetrische Prüfung controlirt

wurde, zur Herstellung der innerhalb eines Tages zu bewältigenden Lösungen zu verwenden. So konnten wir wenigstens die durch die Veränderlichkeit des Präparates bedingten und unvermeidlichen Fehler durch geeignete Auswahl des Beobachtungsmateriales derart einschränken, dass eine wesentliche Störung des Endergebnisses nicht zu fürchten war; eine längere, noch so sorgfältige Aufbewahrung des Nicotins scheint uns mehr bedenklich zu sein.

Die optischen Messungen wurden mit einem grossen Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch ausgeführt, welcher mit einem Lippich'schen Polarisator mit dreitheiligem Gesichtsfeld versehen war. Von den Ablesungen, die mehrfach wiederholt wurden, wurde stets das Mittel genommen. Über die Fehlergrenzen unseres Apparates werden wir bei anderer Gelegenheit berichten. Hier mag nur bemerkt werden, dass derselbe sehr empfindlich ist und dass die einzelnen Ablesungen in der Regel sehr gute, oft noch für die dritte Decimale des Grades geltende Übereinstimmung zeigten. Dennoch haben wir für unsere Schlussfolgerungen im Hinblick auf die grosse Schwierigkeit, welche das Nicotin bietet, nicht einmal auf die zweite Decimale mehr Gewicht gelegt, sondern nur mit der ersten Decimale gerechnet. Dagegen war es erforderlich, der genauen Einhaltung der Beobachtungstemperatur (in allen Fällen 20°) besondere Beachtung zu schenken.

Wir haben uns überzeugt, dass namentlich bei einzelnen Lösungen Differenzen von 0·5° in der Temperatur die erste Decimale des beobachteten Werthes bereits beeinflussen können. Diese Empfindlichkeit hängt offenbar mit der geringen Beständigkeit der Nicotinlösungen zusammen, überdies dürfte sich hier auch der grosse Ausdehnungscoëfficient des Nicotins und seiner concentrirten Lösungen geltend machen. Letzterer Umstand wirkte auch bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes erschwerend ein. Während bei wässerigen Salzlösungen die Fehler der Bestimmung in die fünfte Decimale fallen und nur wenige Einheiten derselben betragen, war es in unserem Falle nur möglich, die vierte Decimale mit Sicherheit zu bestimmen. Wir haben deshalb auch von der Wiedergabe der fünften Stelle Umgang genommen.

Alle diese experimentellen Schwierigkeiten mögen auch rechtfertigen, warum wir die sonst übliche Umrechnung auf luftleeren Raum im vorliegenden Falle für unnöthig hielten. Da überdies die specifischen Gewichte des Nicotins und des Wassers beinahe zusammenfallen und auch die Unterschiede zwischen den specifischen Gewichten der Nicotinlösungen und ihrer Componenten nicht bedeutend sind, so war von vorneherein keine wesentliche Verschiebung der Gewichtsverhältnisse bei ihrer Umrechnung auf luftleeren Raum zu erwarten. Es hat offenbar wenig Sinn, eine Rechnungsoperation vorzunehmen, die eine Genauigkeit vortäuscht, welche zu dem wirklich Erreichbaren in keinem Verhältnisse steht.

Noch möge erwähnt werden, dass als Lichtquelle die von R. Přibram[1] beschriebene Lampe diente, bei welcher das monochromatische Licht durch in einem Platinschiffchen verdampfendes Chlor- und Bromnatrium erzeugt wird.

Das zu den Lösungen verwendete destillirte Wasser wurde stets durch Aufkochen luftleer gemacht und hierauf im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Die Lösungen selbst wurden durch Mischung gewogener Mengen von Nicotin und Wasser hergestellt und sowohl frisch, als nach 24stündigem Stehen untersucht. Dabei ergab sich, dass concentrirte Lösungen nach etwa 24 Stunden stets eine Abnahme der Drehung zeigten, deren Werth in die erste Decimale des beobachteten Winkels fiel, während verdünntere Lösungen sich nur unbedeutend veränderten.

Diese durch Stehen eintretende Verminderung der Drehung kommt auch dem reinen Nicotin zu, und wir erwähnten bereits, dass wir Ursache haben anzunehmen, dass sie vielleicht auf eine partielle Zersetzung des Nicotins zurückzuführen ist, die selbstverständlich, namentlich bei der Untersuchung concentrirter Lösungen, einen Ausschlag gibt. Im Hinblick auf diese Erfahrungen benützten wir als Grundlage für unsere Erörterungen nur die an frisch hergestellten Lösungen beobachteten Werthe.

---

[1] Zeitschrift für analytische Chemie, 34, 166 (1895).

Tabelle I.

Procentgehalt an Nicotin $=p$	Specifisches Gewicht $\frac{20°}{4°}$ C.	Optische Constanten		α_D des verwendeten Nicotins für 1 *dm*-Rohr
		α_D (für 1 *dm*-Rohr)	$[\alpha]_D^{20°}$	
100·000	1·0095	166·48	164·91	166·48
86·889	1·0299	115·61	129·19	166·48
75·131	1·0394	81·02	103·75	166·48
72·665	1·0398	75·76	100·27	166·48
71·315	1·0399	75·37	101·60	166·15
69·117	1·0402	71·25	99.13	166·64
67·534	1·0397	68·66	97·79	166·64
64·921	1·0396	64·26	95·21	166·64
62·812	1·0391	61·19	93·76	166·64
59·653	1·0382	56·75	91·64	166·64
55·401	1·0364	51·25	89·27	166·64
49·301	1·0329	44·04	86·48	166·46
35·579	1·0238	29·93	82·17	166·46
20·746	1·0132	16·62	79·08	166·46
10·191	1·0054	7·94	77·55	166·46
9·099	1·0046	7·09	77·56	166·26
8·167	1·0037	6·35	77·44	166·26
6·340	1·0026	4·93	77·54	166·46
4·733	1·0015	3·66	77·34	166·26
2·545	1·0000	1·98	77·64	166·26
1·049	0·9990	0·818	78·06	166·26
0·6175	0·9987	0·484	78·42	166·46

E. Discussion der Versuche.

Wenn wir die in vorstehender Tabelle für die specifische Drehung angeführten Werthe und die zugehörigen Procentgehaltszahlen der einzelnen Lösungen in ein Coordinatennetz eintragen (vergl. die am Schlusse der Abhandlung angeheftete Curventafel), so gelangen wir zu einer Curve, welche keinen continuirlichen Verlauf zeigt. Diejenigen Punkte, welche die

Continuität stören, liegen alle in der Nähe jener Stelle, welche einem Gehalte von ungefähr 69% Nicotin in der Lösung entspricht.

Man könnte versucht sein, die Störung in dem Verlaufe der Curve darauf zurückzuführen, dass zur Darstellung der Lösungen vom Procentgehalt 69·117 und 71·315 eine Nicotinfraction von etwas anderem Drehungsvermögen verwendet wurde als zur Gewinnung der Lösung mit 72·665%. Warum wir nicht sämmtliche Lösungen auf einmal oder aus genau einer und derselben Partie Nicotin bereiteten, vielmehr immer frisch bereitete Fractionen verwendeten, haben wir bereits ausführlich motivirt.

Die Differenzen im Drehungsvermögen dieser einzelnen Fractionen sind nun, wie die sorgfältigen Untersuchungen derselben lehrten, äusserst gering. Um jedoch den Einwand zu beseitigen, als könnte diese kleine Differenz die Ursache der vorerwähnten Störung des Verlaufes der Curve sein, sei auf Folgendes hingewiesen: Die Nicotinpartie, die zur Gewinnung der Lösung mit 71·315% Verwendung fand, zeigte unter allen anderen die geringste Drehung ($\alpha = 166·15°$ gegen 166·48° der vorhergehenden und 166·64° der nachfolgenden Lösungen). Dennoch legt sich der für die specifische Drehung erhaltene Werth ganz schön in die Linie ein, welche Lösungen entspricht, die mit einer Nicotinpartie erhalten wurden, die relativ die stärkste Drehung ($\alpha = 166·4°$) aufweist. Dagegen fällt die Zahl für die specifische Drehung der 72·665%igen Lösung, die mit Nicotin von der Drehung $\alpha = 166·48°$, also einer näher liegenden dargestellt wurde, aus der erwähnten Reihe heraus. Die Lösung mit 71·315% zeigt ferner unter den in Betracht kommenden die grösste specifische Drehung (101·6 gegen 100·27° für 72·655% und 99·13° für 69·117%). Wäre nun zufällig für die Gewinnung der 71·315%igen Lösung eine Nicotinpartie mit etwas grösserem Drehungswinkel benützt worden, so hätte der Effect, wenn die geringe Differenz überhaupt einen solchen gehabt hätte, nur der eine sein können, dass die specifische Drehung für die Lösung noch etwas grösser sich berechnet hätte und der Verlauf der Curve, in welche der betreffende Werth fällt, um ein Geringes steiler ausgefallen wäre. Die End-

punkte der beiden Curven hätten dann noch, allerdings nur um Weniges mehr auseinanderfallen müssen.

In diesen kleinen Differenzen kann somit der Grund der auffallenden Erscheinung des Abbrechens der Curve nicht liegen, und man geht wohl kaum irre, wenn man die sichtliche Verschiebung der Lage der Curve einer in der Lösung erfolgten Zustandsänderung zuschreibt.

Es handelt sich nach unseren früheren Ausführungen nun darum, mit dem beobachteten optischen Verhalten noch eine andere physikalische Eigenschaft, im vorliegenden Falle die Volumänderung, die beim Mischen von Nicotin und Wasser auftritt, zu vergleichen, um ein sicheres Urtheil über die Zulässigkeit der ausgesprochenen Vermuthung zu gewinnen.

Wir entnehmen nun der vorstehenden Zahlentabelle, dass der circa 69 $^0/_0$ Nicotin enthaltenden Lösung, die, wie es scheint, auch die grösste Zähigkeit besitzt, das grösste specifische Gewicht zukommt. Indess fällt das Maximum der Dichte nicht immer mit dem Maximum der Contraction zusammen, wie z. B. bei der Essigsäure. Wir haben es deshalb nöthig erachtet, für die in Frage kommenden Lösungen auch die correspondirenden Contractionsgrössen aus den gegebenen Daten zu berechnen.

Tabelle II.

Procentgehalt an Nicotin	Specifisches Gewicht $\frac{20°}{4°}$ C.	Contraction bei 20° C. Volum statt 100·00
100·000	1·0095	—
0·000	0·9982 [1]	—
72·665	1·0398	96·79
71·315	1·0399	96·76
69·117	1·0402	96·71
67·534	1·0397	96·73
64·921	1·0396	96·72
62·812	1·0391	96·75
59·653	1·0382	96·79

[1] Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, II. Aufl., S. 39 (1894).

Aus der Tabelle II geht hervor, dass das Maximum der Contraction beim Nicotin zweifellos mit dem Maximum der Dichte zusammenfällt. Will man jedoch die Schwankung um eine Einheit in der zweiten Decimale der Volumcontractionsgrösse als innerhalb der Fehlergrenzen liegend ansehen, was durch das Heraustreten der auf den Procentgehalt von 67·534 bezüglichen Zahl nahegelegt wird, so müsste man ein grösseres Intervall für das Maximum der Contraction annehmen und dasselbe als zwischen den Grenzen 64—70% gelegen betrachten, allerdings ein Schwanken zwischen verhältnissmässig grossen Grenzen, das ein definitives Urtheil erschwert. Es sind jedoch die früher ausführlich besprochenen experimentellen Schwierigkeiten nicht zu übersehen, die sich gerade beim Nicotin in erhöhtem Masse geltend machen. Sagt doch Horstmann unter Hinweis auf Alkohol, Schwefelsäure und Essigsäure, Substanzen, bei deren experimenteller Prüfung sich nicht im Entferntesten derartige Schwierigkeiten wie beim Nicotin ergeben, an der bereits früher citirten Stelle noch weiter: .... »Freilich lässt sich kaum entscheiden, ob das Minimum der Contraction mit stöchiometrischen Beziehungen genau zusammenfällt, da die Grösse der Contraction in der Nähe des Maximums sich sehr langsam mit wechselnder Zusammensetzung ändert.«

Ziehen wir jedoch das optische Verhalten zum Vergleiche herbei und betrachten wir zu diesem Behufe die im Anhang mitgetheilte Curve für die specifische Drehung, so wird es immerhin wahrscheinlich, dass das mit der Zustandsänderung verknüpfte Maximum der Contraction wirklich bei 69% liegt, also dem stöchiometrischen Verhältnisse $C_{10}H_{14}N_2 + 4\,H_2O$ nahe entspricht, denn diejenigen Punkte, welche die Continuität der Curve stören, liegen sämmtlich, wie bereits ewähnt wurde, in der Nähe dieser Concentration.

Wir wollen damit jedoch nicht etwa behaupten, dass in Lösungen mit einem Nicotingehalt unter 69% neben dem erwähnten Hydrat ausschliesslich Wasser vorhanden ist, wir schliessen uns vielmehr diesbezüglich der Ansicht Horstmann's an, der l. c. meint: »Man darf sich keineswegs vorstellen, dass die genannte Menge des Wassers oder der anderen

Bestandtheile in Form jener Verbindungen in der Mischung vorhanden sei und nur der Überschuss des einen oder des anderen Bestandtheiles unverbunden. Derartige Verbindungen sind stets leicht zersetzbar, sie werden daher in der Mischung dissociirt sein, bis auf einen bestimmten Antheil, welcher mit dem Mischungsverhältniss wechselt.«

Die erwähnte Discontinuität der Curve für die specifische Drehung der wässerigen Nicotinlösungen hängt möglicherweise mit den Erscheinungen der Multirotation zusammen und dürfte daher nur vorübergehender Natur sein. Es bedarf wohl einer bestimmten, vielleicht längeren Zeit, bis sich in der Lösung das endgiltige, den gegebenen Bedingungen entsprechende Gleichgewicht einstellen kann, deren correspondirende specifische Drehung allein ein einwandfreies Resultat zur Discussion der vorliegenden Frage bieten könnte. Diese Zeit abzuwarten ist aber gerade bei Nicotinlösungen aus dargelegten Gründen leider unthunlich. Auch ist es nicht ganz unmöglich, dass die beim Stehen der Nicotinlösungen sich bemerkbar machenden tiefer greifenden Zersetzungen nicht auf Veränderungen des Nicotins selbst zurückzuführen sind, dass sie vielmehr mit geringen Beimengungen in Zusammenhang stehen, die zur Zeit nicht erkennbar, trotz grösster Sorgfalt bei der Reinigung des Präparates nicht vollständig zu entfernen sind. Sollte es in der Folge gelingen, ein absolut reines Präparat[1] herzustellen, dann erst wird die definitive Beantwortung der Frage, ob die Discontinuität der Curve reell ist oder nicht, erfolgen können.

F. Schlussfolgerungen.

Fassen wir die im Vorangehenden dargelegten Beobachtungsresultate und deren Discussion nochmals zusammen, so lässt sich der Parallelismus in den bei den wässerigen

---

[1] Es ist hier an das Anilin zu erinnern, von dem man früher annahm, dass es sich am Lichte und an der Luft gelb bis braun färbe, bis Hantzsch und Freese (Berl. Berichte d. chem. Ges., *27*, 2529 und 2966) nachgewiesen haben, dass diese Verfärbung auf dem Vorhandensein einer sehr geringen schwefelhaltigen Beimengung beruhe, deren Entfernung jetzt durch Erhitzen mit Aceton möglich ist. Auf diese Weise völlig gereinigtes Anilin bleibt auch beim längeren Stehen an der Luft wasserhell.

Nicotinlösungen beobachteten beiden Eigenschaften, der Volumänderung und dem polarimetrischen Verhalten nicht leicht verkennen, und es ist wohl kaum dem Zufall zuzuschreiben, dass die Änderung der Lage der Curve für die specifische Drehung mit dem Maximum der Contraction zusammenfällt. Diese Contraction, welche aber in Hinblick auf die gleichzeitig stattfindende, erhebliche Wärmeentwicklung doch entschieden auf chemische Änderungen in der Flüssigkeit (Bildung von Hydraten) zurückzuführen ist, findet somit auch ihren Ausdruck in den Zahlen für die specifische Drehung, und der Gedanke liegt nahe, anzunehmen, dass in dem Momente, wo die Drehungscurve einen Knick erfährt, andere chemische Individuen in der Lösung vorhanden sind, deren physikalische Eigenschaften im Verhältniss zum Ausgangsmaterial erheblich variirt sein können und die vorhandene Abweichung von der ursprünglichen Art des Verlaufes rechtfertigen.

Man kann die, das Verhältniss zwischen dem Procentgehalte der Lösungen an Nicotin und deren specifischen Drehung darlegenden Curve (mindestens für die Beobachtungstemperatur von 20°) als aus drei Theilen bestehend erachten, Theilen, die sich ungefähr in der Nähe der die Procentgehalte 69 und 6[1] darstellenden Punkte schneiden.

Der erste Theil der Curve ist stark abfallend, der mittlere weniger, der dritte sogar ansteigend.[2]

Es erübrigt noch die Erörterung der Frage, welcher Art die Änderungen sein mögen, die den percentuell verschiedenen Lösungen entsprechen. In dieser Beziehung sei zunächst der kryoskopischen Constanten gedacht, die Hein behufs Orientirung

---

[1] Hein (l. c. S. 20) gibt für die von ihm untersuchten, verdünnten Lösungen an, das Minimum der specifischen Drehung liege bei 10%. Nach unseren Untersuchungen liegt das Minimum tiefer, und zwar bei circa 6%; das ist auch vollkommen erklärlich. Hein's Nicotin hatte eine geringere specifische Drehung als unser Präparat. Dieser Umstand muss selbstverständlich eine Verschiebung der Durchschnittspunkte der Curve zur Folge haben.

[2] Dieses Ansteigen der Curve für verdünnte Lösungen wurde zuerst von R. Přibram (Berl. Berichte d. chem. Ges. *20*, 1840) beobachtet. Die diesbezügliche, anzweifelnde Bemerkung Bremer's (Rec. Trav. chim. VI, 255) ist nun durch Hein's und die vorliegenden Beobachtungen definitiv gegenstandslos geworden.



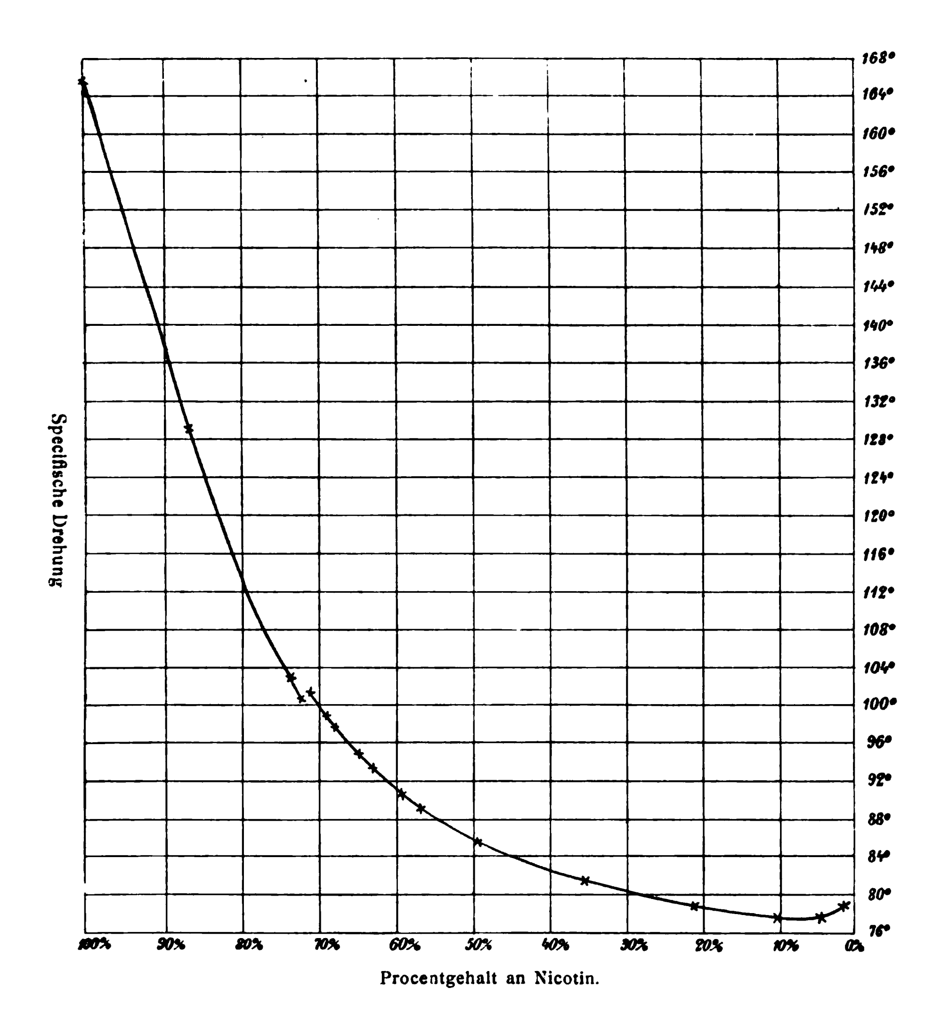
über die Grösse des Moleculargewichtes des Nicotins in wässerigen Lösungen ermittelt hat. Seine Versuche beziehen sich auf Lösungen von 13% abwärts, wobei er erst bei einem Nicotingehalt von 0·3% eine dem Moleculargewicht des Nicotins entsprechende Grösse fand. Für concentrirtere Lösungen erscheint der ermittelte Werth für das Moleculargewicht grösser und erreicht für 13%, eine jedenfalls noch mässig concentrirte Lösung, bereits das 1·7fache des wirklichen Werthes.

Daraus geht hervor, dass schon in Lösungen von ziemlich geringer Concentration, Molekülaggregate vorhanden sein müssen, und zwar entweder in Form von Nicotinmolekülaggregaten oder von Nicotinhydraten. Nach Allem, was wir früher dargelegt haben, scheint uns letztere Annahme wahrscheinlicher.

Es ist nicht unmöglich, dass die, die verdünnten Lösungen darstellende Curve einer Lösung von hydratfreien, einfachen Nicotinmolekülen entspricht, während der, das Verhalten von concentrirten Lösungen versinnlichende, stark abfallende Theil der Curve sich auf Lösungen von Wasser in Nicotin, und zwar auf einen Zustand der allmäligen Hydratbildung bezieht. Durch den zwischen diesen beiden liegenden Theil der Curve würde dann der durch den Einfluss der wachsenden Wassermengen veranlasste allmälige Zerfall der Nicotinhydratmoleküle veranschaulicht sein.

Es ist selbstverständlich, dass mit den vorliegenden Erörterungen die angeregte Frage noch nicht endgiltig erledigt ist. Wir sind gegenwärtig mit Beobachtungen über das Verhalten anderer Substanzen beschäftigt, deren Resultate geeignet sein dürften, die dargelegten Anschauungen noch weiter zu stützen und hoffen bald in der Lage zu sein, über unsere diesbezüglichen Studien berichten zu können.

R. **Přibram** und C. **Glücksmann:** Nicotincurve, vergl. S. 314.



Über den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Ersetzung eines Halogens durch ein anderes in Körpern der Fettreihe ist bekanntlich in vielen Fällen leicht durchführbar.[1] Dagegen gilt das in den Kern einer aromatischen Verbindung eingetretene Halogen als einem Austausch gegen andere Halogene fast unzugänglich.[2] Diese Anschauung gründet sich wesentlich darauf, dass eine Reihe von Versuchen, das Halogen in substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen nach den in der Fettreihe erprobten Methoden auszutauschen, vergeblich gewesen ist. Beispielsweise setzen sich (von der Reduction abgesehen) Chlorbenzol und Hexachlorbenzol nicht mit Jodwasserstoff um,[3] ebensowenig Chlorbenzol und *p*-Dichlorbenzol mit Jodcalcium[4] und Hexachlorbenzol mit Jodaluminium.[5] Im Anschlusse daran sei das negative Ergebniss

---

[1] Siehe z. B. das Verzeichniss der älteren Literatur bei Brix (Liebig's Ann. *225*, 166 [1884]. Ausser den dort berücksichtigten Fällen, in denen der Austausch durch Halogenmetalle bewirkt wurde, kommt noch der Austausch mittelst freier Halogene (Dumas und Stas, Ann. der Chemie und Pharm. *35*, 162 [1840] u. A.) oder Halogenwasserstoffsäuren (Lieben, Jahresber. f. Chemie für 1868, 293, u. A.) in Betracht. Siehe auch Seelig, Organische Reactionen und Reagentien, Stuttgart, 1892, S. 50 ff.

[2] Siehe z. B. Seelig, Org. Reactionen und Reagentien, S. 53.

[3] Lieben, Jahresber. f. Chemie für 1868, 293.

[4] Spindler, Liebig's Ann. *231*, 275 [1885].

[5] Gustavson, Ber. d. deutschen chem. Ges. *9*, 1607 [1876].

erwähnt, welches Benedikt und v. Schmidt[1] bei der Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphenol erhalten haben.

In der That ist aber der Gegensatz zwischen den Körpern der Fettreihe und der aromatischen Reihe bezüglich der Austauschbarkeit der Halogene keineswegs so scharf, als man vielfach annimmt.

Einerseits gibt es Fettkörper, bei denen der Austausch von Halogen ungewöhnlich schwierig ist; z. B. hat Gustavson[2] zwischen Perchloräthylen und Aluminiumjodid keine Einwirkung beobachtet. Ferner hat Spindler[3] gezeigt, dass Jodcalcium, welches sonst zum Austausch von Chlor gegen Jod recht geeignet ist, auf *s*-Tetrachloräthan und Pentachloräthan nur sehr unvollständig, auf Perchloräthan gar nicht einwirkt. Anderseits sind bereits einige Fälle bekannt, in denen das in den Kern aromatischer Verbindungen eingetretene Halogen sich als austauschbar erwies.

Mehrmals ist bereits der Ersatz von Brom durch Chlor bei der Einwirkung von freiem Chlor beobachtet worden. So haben Benedikt und v. Schmidt[4] Tribromphenol in Trichlorphenol umgewandelt. Srpek[5] hat bei der Einwirkung von Chlor auf *p*-Bromtoluol unreines *p*-Brombenzylbromid erhalten, was nur durch den Austritt von Brom aus einem Theile des Bromtoluols erklärt werden kann. *p*-Chlorbenzylchlorid konnte zwar nicht isolirt werden, aber die Analysen mehrerer Fractionen zeigten, dass Chlor und Brom sowohl im Kern, als auch in der Seitenkette als Substituenten vorhanden waren. Vor Kurzem haben Kastle und Beatty[6] mitgetheilt, dass im Lichte durch Chlor Brom aus dem *p*-Dibrombenzol verdrängt wird. Unter Anwendung von nascirendem Chlor (aus Benzoldichlorsulfonamid) konnten sie ebenfalls die Verdrängung von Brom durch Chlor im *p*-Dibrombenzol, ferner die Verdrängung von Jod durch Chlor in der *p*-Jodbenzoësäure und im *p*-Jodsulfinid beobachten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *4*, 605 [1883].

[2] Ber. d. deutschen chem. Ges. *9*, 1607 [1876].

[3] Liebig's Ann. *231*, 268—269 [1885].

[4] Monatshefte für Chemie, *4*, 604 [1883].

[5] Monatshefte für Chemie, *11*, 431 [1890].

[6] Chem. Centralblatt, 1897, I., 578.



Ferner findet, wie es scheint, Austausch von Brom gegen Chlor im aromatischen Kern statt bei der Zersetzung von bromirten Benzoldiazochloriden. Eine vielleicht hiehergehörige Beobachtung hat Silberstein[1] bei der Darstellung des Tribrombenzoldiazochlorids gemacht; doch kann bei seinen Versuchen auch die Wirkung von freiem Chlor und von Salzsäure in Betracht kommen. In einer nach Abschluss meiner Versuche erschienenen Mittheilung von Hantzsch[2] wird ebenfalls eine Veröffentlichung über die Atomwanderung zwischen Chlor und Brom im Tribrombenzoldiazochlorid angekündet.

Der Austausch von Brom gegen Jod im Kern aromatischer Verbindungen ist von Benedikt und v. Schmidt[3] beobachtet worden, welche mit Hilfe des auch bei Fettkörpern in gleichem Sinne wirkenden Jodkaliums Tribromphloroglucin in Bromdijodphloroglucin überführen konnten.

Endlich mögen noch die zwar nicht einen Halogenaustausch betreffenden, aber doch damit vergleichbaren Versuche von Lobry de Bruyn und van Leent[4] erwähnt werden, welche ergaben, dass concentrirte Salzsäure bei 200—300° in aromatischen Nitrokörpern die Nitrogruppe durch Chlor zu ersetzen vermag.

Ein Austausch von Brom gegen Chlor im Kern aromatischer Verbindungen durch Salzsäure ist meines Wissens bisher nicht beobachtet worden. Im Folgenden sollen diesbezügliche Wahrnehmungen mitgetheilt werden, deren Ausgangspunkt eine Darstellung von *s*-Tribrombenzoësäure aus *s*-Tribromanilin bildet.

Wie ich bereits vor Kurzem[5] mitgetheilt habe, erhält man hiebei in nicht unerheblicher Menge *s*-Trichloranilin als Nebenproduct. Ich habe in der erwähnten Veröffentlichung schon hervorgehoben, dass dieses Nebenproduct der Einwirkung von Kupferchlorür oder wahrscheinlicher von Salzsäure auf Tribromanilin seine Entstehung verdanken muss, und bin nun-

---

[1] Journal f. prakt. Chemie [2] *27*, 114 [1883].

[2] Ber. d. deutschen chem. Ges. *30*, 1157 [1897].

[3] Monatshefte für Chemie, *4*, 605 [1883].

[4] Ber. d. deutschen chem. Ges. *29*, Rf. 594 [1896]

[5] Monatshefte für Chemie, *18*, 217 [1897].

mehr in der Lage zu zeigen, dass es die Salzsäure ist, welche *s*-Tribromanilin in *s*-Trichloranilin verwandelt.

Einwirkung von Salzsäure auf *s*-Tribromanilin.

3 *g* *s*-Tribromanilin vom Schmelzpunkt 120—121° wurden mit 20 *cm*³ Salzsäure vom spec. Gewicht 1·187 zwölf Stunden auf 200—240° erhitzt; auf ein Molekül Tribromanilin kamen 26·6 Moleküle Chlorwasserstoff. Der aus einer Krystallisation und einer gelben Lösung bestehende Röhreninhalt wurde in viel Wasser eingetragen und nach einigen Stunden filtrirt. Das Ungelöste (1·29 *g*) schmolz bei 67—70°. Aus dem Filtrate wurden durch Übersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Äther noch 0·19 *g* Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt (50—56° und 44—48°) gewonnen. Zusammen wurden also 1·48 *g* organische Substanzen erhalten; aus 3 *g* Tribromanilin hätten 1·78 *g* Trichloranilin entstehen können. Daneben hatte sich Bromwasserstoff gebildet; denn die ausgeätherte wässerige Lösung gab nach dem Ansäuern mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff eine starke Bromreaction. Ich habe mich überzeugt, dass *s*-Tribromanilin mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff keine Bromreaction gibt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der erhaltenen organischen Substanzen aus Alkohol (wobei etwas dunkles Harz ungelöst blieb), fractionirte Fällung der Mutterlaugen mit Wasser und Ausäthern der mit viel Wasser versetzten Lösungen konnten 0·32 *g* vom Schmelzpunkt 76—77° und 0·46 *g* vom Schmelzpunkt 72—74½° erhalten werden, welche nicht ganz reines *s*-Trichloranilin waren. Ausserdem wurden erhalten 0·30 *g* Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 60° und 67°, 0·06 *g* vom Schmelzpunkt 48—54° und 0·03 *g* dunkle Harze.

Die Fraction 76—77° wurde, da sie grauviolett gefärbt war, im Vacuum destillirt. Der Schmelzpunkt des farblosen Destillates lag bei 76—78°. Die Halogenbestimmung ergab:

0·1517 *g* lufttrockene Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3292 *g* bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·3266 *g* davon wogen nach dem Erhitzen zum beginnenden Schmelzen 0·3260 *g*, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·3231 *g*. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·3286 *g* Halogensilber und daraus 0·3257 *g* Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen[1] sich 51·59% Cl und 3·43% Br, entsprechend der Formel $C_6H_4NCl_{2\cdot915}Br_{0\cdot085}$, welche 51·60% Cl und 3·40% Br verlangt. Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen. Die Substanz darf also als *s*-Trichloranilin angesprochen werden, welches noch mit etwa 2·8 Molecularprocenten Tribromanilin verunreinigt war.

Die Fraction vom Schmelzpunkt 72—74½° gab die Reactionen des *s*-Trichloranilins. Sie löste sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure und die Lösung wurde durch wenig Salpetersäure violett, durch nachfolgenden Wasserzusatz gelbroth; die feste Substanz färbte sich mit Natriumhypochloritlösung roth.

Die unter 67° schmelzenden Fractionen (0·36 *g*) waren wahrscheinlich Gemische von Trichlor- und Tribromanilin. Jedenfalls enthielten sie keine erhebliche Menge stickstofffreier Substanz. Denn sie wurden aus benzolischer Lösung durch Chlorwasserstoffgas fast vollständig ausgefällt. In der Fällung, welche bei 57—66° schmolz, wurde Brom qualitativ nachgewiesen. Im Benzol blieben nur 0·02 *g* gelöst, welche bei 50° bis 55° schmolzen und sich bei der qualitativen Prüfung als stickstoffhaltig erwiesen.

Somit wird das *s*-Tribromanilin durch Salzsäure unter den angewendeten Bedingungen überwiegend in *s*-Trichloranilin verwandelt. Die Reaction bleibt unvollständig, weil der bei der Reaction entstehende Bromwasserstoff die entgegengesetzte Reaction (Ersatz von Chlor durch Brom) bewirkt, wie im Folgenden gezeigt werden wird. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die annähernd vollständige Umwandlung gebromter Aniline in gechlorte durch wiederholtes Erhitzen mit frischer Salzsäure im Einschmelzrohre ausführbar sein wird.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf *s*-Trichloranilin.

0·55 *g* *s*-Trichloranilin wurden mit 10 cm^3 Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1·45 9¾ Stunden auf 190—220° erhitzt. Auf ein Molekül Trichloranilin kamen 29·1 Moleküle

---

[1] Atomgewichte nach Clarke (Zeitschr. f. physik. Chemie, *21*, 181) [1896].



Bromwasserstoff. Der Röhreninhalt (gelbe Flüssigkeit, weisse Krystallisation und etwas Harz) wurde in Wasser eingetragen und nach zwei Stunden filtrirt. Aus dem Filtrate konnte durch Ausäthern der ammoniakalisch gemachten Lösung eine geringe Menge eines allmälig krystallisirenden Öles gewonnen werden, welches nicht weiter untersucht wurde.

Das Ungelöste, welches bei 59—63° schmolz, wog 0·69 *g*. Die Gewichtszunahme zeigte schon, dass Ersatz von Chlor durch Brom stattgefunden hatte. Bei vollständiger Überführung in Tribromanilin hätten 0·92 *g* erhalten werden können. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde eine Fraction vom Schmelzpunkt 75—76° (0·34 *g*) erhalten. Die Mutterlauge gab durch Fällung mit Wasser Fractionen vom Schmelzpunkt 64—65°, 51—57° und 64—69° (Gewicht zusammen 0·24 *g*). Da sonach bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge die Abscheidung annähernd reiner Verbindungen nicht zu erhoffen war, wurden Halogenbestimmungen ausgeführt.

Die Fraction 75—76°, welche bei der qualitativen Prüfung eine starke Stickstoffreaction gab, lieferte folgende Zahlen:

0·2519 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·4876 *g* bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·4828 *g* davon wogen nach dem Erhitzen zum Schmelzen 0·4823 *g* und nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·4100 *g*. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·4871 *g* Halogensilber und daraus 0·4141 *g* Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen sich 17·58% Cl und 52·06% Br, genau entsprechend der Formel $C_6H_{3\cdot609}NCl_{1\cdot466}Br_{1\cdot925}$. Die Zahlen zeigen, dass nicht bloss Ersatz von Chlor durch Brom, sondern auch Substitution von Wasserstoff durch Brom stattgefunden hat. Letztere Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass sich aus dem Bromwasserstoff und dem Sauerstoff der in dem Einschmelzrohr enthaltenen Luft freies Brom gebildet hat; dass diese Reaction bei höherer Temperatur (500°) leicht vor sich geht, hat Berthelot[1] nachgewiesen. Es ergibt sich daraus, dass es möglich sein muss, bei Anwendung höherer Temperaturen und Drucke mehr als drei Atome Brom direct in das Anilinmolekül einzuführen. Eine Zerlegung des Restes der

[1] Jahresber. für Chemie für 1878, 111.



Fraction 75—76° in ihre Bestandtheile durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser wurde vergeblich versucht.

Die Fractionen 64—65°, 51—57° und 64—69° wurden vereinigt und analysirt.

0·2389 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·4639 *g* bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·4586 *g* davon wogen nach dem Erhitzen zum Schmelzen 0·4583 *g* und nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·4056 *g*. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·4637 *g* Halogensilber und daraus 0·4103 *g* Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen sich 24·67% Cl und 40·15% Br, entsprechend der Formel $C_6H_{3\cdot932}NCl_{1\cdot782}Br_{1\cdot286}$. Die niedriger schmelzenden und leichter löslichen Fractionen sind daher, wie zu erwarten, bromärmer als die erste Fraction. Ebenso ist der Gehalt an Tetrasubstitutionsproducten des Anilins gering. Immerhin würde aber die Annahme, dass nur ein Gemisch von Trisubstitutionsproducten vorliege, Werthe für die Halogene fordern, deren Abweichungen von den gefundenen Zahlen die wahrscheinlichen Versuchsfehler übersteigen würden.

Es ergibt sich also, dass Bromwasserstoff im *s*-Trichloranilin in erheblichem Masse Chlor durch Brom ersetzt und dass ausserdem in Folge einer Nebenreaction ein Theil der Triderivate in höher substituirte Aniline übergeht. Ob der Austausch des Halogens stufenweise (unter Bildung von Chlorbromanilinen) vor sich geht, lässt sich aus dem Versuch nicht entscheiden.

Allgemeine Ergebnisse betreffend den Halogenaustausch.

Wie sich aus dem Vorhergegangenen ergibt, ist der Halogenaustausch substituirter Aniline mittelst Halogenwasserstoffsäuren eine reciproke Reaction, d. h. die Umsetzungsproducte wirken unter Bildung derjenigen Körper aufeinander ein, aus welchen sie entstanden sind. Das Gleiche hat bereits Wildermann[1] für den Halogenaustausch zwischen den Halogenverbindungen der Metalle und halogensubstituirten Fettkohlenwasserstoffen insoferne gezeigt, als er nachwies, dass

[1] Zeitschr. für physik. Chemie *9*, 12 [1892].

auch der nach früheren Beobachtungen nicht zu erwartende Austausch (z. B. zwischen Bromäthyl und Jodsilber) in geringem Masse eintritt. Ein Par zusammengehöriger reciproker Reactionen hat er allerdings nicht realisirt.

Die Geschwindigkeitsconstanten der beiden entgegengesetzten Reactionen bei der angewendeten Temperatur sind jedenfalls nicht so weit voneinander verschieden, als es vielfach beim Halogenaustausch in der Fettreihe der Fall ist. Unter Zugrundelegung einiger wahrscheinlicher, wenn auch theilweise wohl nicht strenge zutreffender Annahmen lässt sich die Grössenordnung des Quotienten der beiden Geschwindigkeitsconstanten (Gleichgewichtsconstante) schätzen.

Es sei k_1 die Geschwindigkeitsconstante der Reaction

$$C_6H_4Br_{3-x}Cl_x + HCl = C_6H_4Br_{2-x}Cl_{1+x} + HBr$$

und k_2 die Constante der Reaction

$$C_6H_4Cl_{3-y}Br_y + HBr = C_6H_4Cl_{2-y}Br_{1+y} + HCl,$$

wo x und y ganze Zahlen (0, 1 oder 2) bedeuten. Vorausgesetzt wird, dass die Reactionen als bimoleculare verlaufen, dass die Geschwindigkeit des Austausches nicht von x, beziehungsweise y abhängt, d. h. davon unabhängig ist, ob in dem reagirenden Molekül des substituirten Anilins der Austausch bereits theilweise erfolgt ist oder nicht, und dass bei der Temperatur der Reaction völlige Lösung stattfand. Ferner nehme ich an, dass bei dem Versuch mit Tribromanilin und Salzsäure 60%, bei dem Versuch mit Trichloranilin und Bromwasserstoff 50% der Halogenatome der substituirten Aniline ausgetauscht wurden, welche Annahmen jedenfalls zu niedrig sind. Berechnet man nunmehr aus beiden Versuchen das (für die Temperatur von ungefähr 200° geltende) Verhältniss $\frac{k_1}{k_2}$ so, als wenn bei ihnen schon der Gleichgewichtszustand erreicht worden wäre, und unter Vernachlässigung der beim zweiten Versuche beobachteten Nebenreaction, so erhält man eine untere und eine obere Grenze für dieses Verhältnis, und zwar $\frac{1}{9}$ und 18. Ein Reactionsverlauf, wie er bei Fettkörpern häufig vorkommt, derart,

dass die eine Reaction bei Anwendung eines Überschusses des anorganischen Reagens nahezu vollständig, die reciproke ebenfalls bei Anwendung eines Überschusses des anorganischen Reagens nur in sehr geringem Masse eintritt, würde sehr hohe Werthe des Verhältnisses $\frac{k_1}{k_2}$ bedingen.

Um dies anschaulich zu machen, will ich anführen, dass für $\frac{k_1}{k_2} = 1000$ der Grenzwerth des Halogenaustausches unter den obigen Voraussetzungen bei meinem Versuch mit Tribromanilin und Salzsäure allerdings nahezu $100^0/_0$, bei dem Versuch mit Trichloranilin und Bromwasserstoff aber noch immer über $9^0/_0$ sein würde. Einen derartigen hohen Werth muss beispielsweise das Verhältniss zwischen den Geschwindigkeitsconstanten der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Äthylchlorid und der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthyljodid haben. Denn Lieben[1] hat gezeigt, dass erstere Reaction glatt geht, während letztere nur in sehr geringem Masse eintritt. Da in allen untersuchten Fällen der Austausch zwischen Brom und Chlor ähnlich verläuft, wie der Austausch zwischen Jod und Chlor, darf man annehmen, dass das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten für die Reactionen zwischen Äthylchlorid und Bromwasserstoff einerseits, Äthylbromid und Chlorwasserstoff anderseits ein ähnliches ist. Es ergibt sich also ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der halogensubstituirten Äthane und Aniline gegen Halogenwasserstoffsäuren. Bei den Äthanen überwiegt entschieden jene Reaction, welche zur Bildung von Chlorwasserstoff und jod- oder bromsubstituirten Äthanen führt; bei den Anilinen ist das nicht der Fall; im Gegentheil, die Versuche deuten eher darauf hin, dass jene Reaction, welche zur Bildung von Bromwasserstoff und Chlorsubstitutionsproducten führt, eine etwas grössere Geschwindigkeitsconstante besitzt, als die entgegengesetzte. Dieses Ergebniss ist unabhängig von der Mehrzahl der früher benutzten willkürlichen Annahmen, welche zwar auf die angegebenen Zahlenwerthe des Verhältnisses $\frac{k_1}{k_2}$, nicht aber auf die That-

[1] Jahresber. für Chemie für 1868, 293.

sache der Verschiedenheit der Grössenordnung bei den besprochenen Classen von Reactionen Einfluss haben; nur die unwahrscheinliche Annahme einer quadrimolecularen Reaction beim Halogenaustausch trisubstituirter Aniline würde das Resultat unsicher machen.

Aus dem Besprochenen folgt ferner, dass die Gesetzmässigkeiten, welche nach Köhnlein[1] den Austausch von Halogen zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen beherrschen, einer viel weitergehenden Einschränkung bedürfen, als jene ist, welche von Wildermann[2] wegen des reciproken Charakters der Reactionen gemacht worden ist. Nach Köhnlein wird »Chlor vor Brom und Jod, Brom vor Jod bevorzugt« von den Alkalimetallen, alkalischen Erden, überhaupt der leichten Metallen. Dieser Satz fasst Beobachtungen zusammen, welche an halogensubstituirten Fettkörpern und in der Seitenkette halogenisirten aromatischen Verbindungen ohne basischen Charakter gemacht wurden und welche zeigen, dass die Bromide und Jodide dieser Metalle organische Chlorsubstitutionsproducte in Brom- und Jodderivate, Bromderivate in Jodderivate verwandeln und dabei in Chloride (beziehungsweise Bromide) übergehen, während die Chloride dieser Metalle sich mit organischen Brom- oder Jodsubstitutionsproducten entweder nicht merklich oder doch nur in geringem Masse umsetzen.

Die Gesetzmässigkeiten Köhnlein's beziehen sich also, wie aus den früheren Ausführungen hervorgeht, auf die Gleichgewichtscoëfficienten $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$ derartiger Reactionen und werden, so aufgefasst, durch die Wildermann'sche Arbeit nicht erschüttert. Dass sie aber eingeschränkt werden müssen, ergibt sich aus Folgendem. Den Wasserstoff hat Köhnlein in seine Zusammenfassung nicht einbezogen; er wäre aber, wie es von Seelig[3] wirklich geschehen ist, den Alkalimetallen anzureihen gewesen, da nach Lieben und Anderen Chlorwasserstoff Jodsubstitutionsproducte der Fettreihe nur wenig angreift, während

[1] Liebig's Ann. *225*, 194 [1884].

[2] Zeitschr. für physikal. Chemie, *9*, 14 [1892].

[3] Org. Reactionen und Reagentia. S. 51.



Jodwasserstoff Chlor- und Bromderivate leicht in Jodide überführt. Gegen die Halogenderivate des Anilins verhalten sich aber die Halogenwasserstoffsäuren nicht entsprechend der Köhnlein'schen Regel. Ausser den von mir untersuchten Umsetzungen kann als Beleg für diesen Satz auch die Beobachtung von Baeyer und Bloem[1] angeführt werden, demzufolge ω-Dibrom-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon beim Kochen mit Salzsäure das Brom der Seitenkette gegen Chlor austauscht.[2] Daraus folgt, dass die Sätze von Köhnlein auf die Reactionen mit jenen Classen von organischen Verbindungen einzuschränken sind, welche bei den diesen Sätzen zu Grunde liegenden Beobachtungen verwendet wurden, also vorläufig auf Reactionen mit Verbindungen ohne basischen Charakter, bei denen die Halogensubstitution in einer offenen Kette erfolgt ist.

Für andere Körperclassen sind derartige Regeln gesondert zu ermitteln; es ist nicht ausgeschlossen, dass sie von den bei nicht basischen Fettkörpern geltenden völlig abweichen. Vielleicht beruht der Gegensatz bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches, den man zwischen Fettkörpern und aromatischen Verbindungen hat finden wollen, zum Theil darauf, dass bei letzteren andere Reagentien angewendet werden müssen, um den Austausch zu erzielen; vielleicht handelt es sich aber bloss um eine Verschiedenheit der Reactionsgeschwindigkeiten.

Die Einschränkung der Köhnlein'schen Gesetzmässigkeiten auf Reactionen mit Verbindungen von nicht basischem Charakter ist nicht nur nothwendig, weil die erwähnten Ausnahmen basische Körper betreffen, sondern insbesondere auch, weil die kernsubstituirten Aniline auch unter den im Kern halogensubstituirten aromatischen Verbindungen eine Sonderstellung einnehmen. Das geht aus meinen bereits citirten Beobachtungen über die Darstellung der *s*-Tribrombenzoësäure hervor. Zur Verseifung des rohen, Chlor-*s*-Tribrombenzol enthaltenden *s*-Tribrombenzonitrils wurde concentrirte Salzsäure unter jenen

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, *17*, 967 [1884].

[2] Seelig (S. 53 des Buches) hat diesen Fall bereits erwähnt, aber nicht entsprechend verwerthet.

Bedingungen verwendet, bei denen sie befähigt ist, *s*-Tribromanilin grösstentheils in Trichloranilin zu verwandeln. Unter diesen Bedingungen findet beim *s*-Tribrombenzonitril und bei der *s*-Tribrombenzoësäure kein erheblicher Austausch von Brom gegen Chlor statt, da sich dies durch das Auftreten von *s*-Trichlorbenzoësäure oder Chlorbrombenzoësäuren im Reactionsproduct hätte verrathen müssen. Diese Säuren sind aber, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordneter Menge entstanden. Beispielsweise wurde bei einer Verseifung die ätherische Lösung der Verseifungsproducte mit Sodalösung geschüttelt, welche die gebildeten Säuren aufnahm. Beim Ansäuern fielen 8·2 *g* Säure vom Schmelzpunkt 186—188°, also fast reine *s*-Tribrombenzoësäure,[1] heraus. Das Filtrat gab an Äther nur 0·24 *g* Substanz vom Schmelzpunkt 136—172° ab, wesshalb die Bildung erheblicher Mengen chlorhältiger Säuren als ausgeschlossen gelten kann.

Nicht mit gleicher Sicherheit, aber doch mit Wahrscheinlichkeit kann die Beständigkeit des Chlor-*s*-Tribrombenzols gegen Salzsäure bei 200° behauptet werden, da sich bei der Aufarbeitung kein Anzeichen für die Bildung von chlorreicheren Brombenzolen oder von Tetrachlorbenzol ergab. Ob das verschiedene Verhalten der bromirten Aniline einerseits, der bromirten Benzole, Benzonitrile und Benzoësäuren anderseits gegen Salzsäure bei 200° auf einer Verschiedenheit der Geschwindigkeits- oder der Gleichgewichtsconstanten beruht, lasse ich dahingestellt. Dass aber die chemische Natur der Halogensubstitutionsproducte auf den Verlauf des Halogenaustausches von wesentlichem Einfluss ist, geht aus den Beobachtungen unzweifelhaft hervor.

Einwirkung von salzsaurer Kupferchlorürlösung auf *s*-Tribromanilin.

Die Kupferchlorürlösung wurde nach Lupton dargestellt. 30 *g* Kupferdrehspäne wurden mit 167 cm^3 Salzsäure vom spec. Gewicht 1·187 übergossen, auf 80° erwärmt, 8 *g* Kaliumchlorat

[1] *s*-Tribrombenzoësäure schmilzt bei 188—189°, *s*-Trichlorbenzoësäure bei 160°.



in kleinen Portionen rasch eingetragen, dann eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Kupfer war noch nicht völlig gelöst. Nun wurden 20 *g* *s*-Tribromanilin eingetragen und $6^1/_2$ Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. Beim Stehen über Nacht entstand ein dicker Krystallbrei. Dieser wurde durch Anwärmen am Wasserbade wieder in Lösung gebracht, dann eine halbe Stunde am Sandbade gekocht, endlich mit Wasserdampf destillirt. Im Kühlrohre setzte sich wesenlich *s*-Tribromanilin an (Schmelzpunkt 115—118°), in der Vorlage befanden sich niedrigen schmelzende krystallisirende Gemische. Als nichts Erhebliches mehr überging, wurde der Kolbeninhalt mit Kalilauge bis zur Ausfällung eines erheblichen Kupferniederschlages neutralisirt und neuerdings mit Wasserdampf destillirt. Im Kühlrohr setzte sich abermals wesentlich *s*-Tribromanilin (Schmelzpunkt 117—119°) ab. Das Destillat in der Vorlage hielt niedrigschmelzende ölhaltige Krystalle suspendirt; das Öl krystallisirte nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung. Durch Ausäthern der von den Krystallen abfiltrirten wässerigen Lösung wurde ein Öl gewonnen, welches nicht krystallisirte und nach Anilin roch.

Letzteres Öl wurde in ätherischer Lösung mit Ätzkali getrocknet, dann destillirt. Es ging bei 751 *mm* Druck ziemlich gleichmässig zwischen 200—240° (corr.) über. Im Kolben blieb ein blauer Farbstoff zurück, dessen Absorptionsspectrum an das des Anilinblaus erinnerte; er war jedenfalls erst bei der Destillation gebildet worden, da das Öl vor der Destillation keineswegs blau, sondern bräunlich gefärbt war. Die Bildung eines blauen Körpers bei der Destillation von *p*-Chloranilin ist bereits von A. W. Hofmann[1] beobachtet worden. Das erhaltene Destillat gab die Anilinreactionen mit Natriumhypochlorit, sowie mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat (nach Beissenhirtz). Gegen verdünnte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhielt es sich nicht wie Anilin, sondern gab eine schmutzig braunrothe, bei langem Stehen weinrothe Färbung.[2]

---

1 Ann. der Chemie und Pharm. *53*, 17 [1845].

2 Vergl. die Angaben von Sokoloff (Jahresber. für Chemie f. 1866, 552) über das Verhalten der Monochloraniline gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat.

Die Analyse ergab:

0·5861 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·5241 *g* bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·5186 *g* davon wogen nach dem Erhitzen zum beginnenden Schmelzen 0·5185 *g*, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·4331 *g*. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·5240 *g* Halogensilber und daraus 0·4377 *g* Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen sich 6·73% Cl und 26·46% Br, ungefähr entsprechend der Formel $C_6H_{6\cdot28}Cl_{0\cdot26}Br_{0\cdot46}$ Es lag daher ein Gemisch von Anilin mit Chlor- und Bromanilinen vor, und zwar wäre das Gemisch, wenn es keine Disubstitutionsproducte enthielte, aus 19 Gewichtsprocenten Anilin, 24% Monochloranilin und 57% Monobromanilin zusammengesetzt. Dass es nur geringe Mengen von Disubstitutionsproducten enthielt, wurde nachgewiesen, indem deren Abscheidung an einem Theile des Öles nach dem Verfahren von Mills[1] durchgeführt wurde. Die Probe wurde mit Salzsäure am stark kochenden Wasserbade verdampft, der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und über Nacht erkalten gelassen. Die Disubstitutionsproducte bleiben hiebei ungelöst oder krystallisiren beim Erkalten aus. Bei meinem Versuche wurde nur eine ganz geringe Menge Ungelöstes erhalten; es schmolz bei 67—69°, war bromhaltig und bestand daher wahrscheinlich im Wesentlichen aus *oo*- und *op*-Dibromanilin.

Die krystallisirten Producte der Reaction zwischen Tribromanilin und der salzsauren Kupferchlorürlösung wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, beziehungsweise aus alkoholischer Lösung durch Wasser fractionirt gefällt, ohne dass es gelang, einen der ausser Tribromanilin darin enthaltenen Körper rein abzuscheiden. Eine bei 69—71° schmelzende Fraction wurde analysirt.

0·1004 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1575 *g* bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·1537 *g* davon wogen nach dem Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen 0·1533 *g*, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·1238 *g*. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·1571 *g* Halogensilber und daraus 0·1269 *g* Chlorsilber geliefert.

[1] Liebig's Ann. *176*, 352 [1875].

Daraus berechnen sich 7·29% Cl und 54·04% Br, ungefähr entsprechend der Formel $C_6H_{4\cdot93}Cl_{0\cdot48}Br_{1\cdot59}N$, welche 7·23% Cl und 54·05% Br verlangt. Es lag also in der Hauptsache ein Gemisch von Disubstitutionsproducten des Anilins vor.

Im Ganzen wurden erhalten 5·21 *g* nahezu reines *s*-Tribromanilin (Schmelzpunkt 118—119°), ausserdem 2·31 *g* Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 113½° und 117° und 0·45 *g* Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 101° und 112°, welche sämmtlich in der Hauptsache als *s*-Tribromanilin anzusprechen sind; ferner 0·25 *g* Fractionen vom Schmelzpunkt 85—88°, 75—79° und 48—99°, 0·1 *g* vom Schmelzpunkt 69—71°, 0·68 *g* mit Schmelzpunkten zwischen 37° und 67° und 2·5 *g* Öl.

Um über die Zusammensetzung der zwischen 37° und 67° schmelzenden Fractionen etwas näheren Aufschluss zu bekommen, wurden die gesammten 0·68 *g* dem Trennungsverfahren nach Mills unterworfen. Sie wurden mit 15 cm^3 concentrirter Salzsäure und 130 cm^3 Wasser übergossen und 1½ Stunden am Wasserbade erwärmt; dann wurde über Nacht stehen gelassen und filtrirt. Das Ungelöste wurde neuerdings in ähnlicher Weise behandelt. Das zweite Filtrat gab mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr. Die ungelösten Triderivate wogen 0·08 *g* und schmolzen bei 106—108°, bestanden daher wesentlich aus *s*-Tribromanilin. Die salzsauren Lösungen wurden mit Ammoniak gefällt und die Mutterlaugen ausgeäthert. So wurden 0·51 *g* erhalten, die aus Di- und Monosubstitutionsproducten bestehen mussten. Diese wurden mit starker Salzsäure am lebhaft kochenden Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser verrührt, dann über Nacht stehen gelassen. Das Ungelöste wog 0·37 *g* und musste aus Disubstitutionsproducten bestehen. Da es bei 75° bis 80° schmolz, muss es überwiegend *oo*- und *op*-Dibromanilin enthalten haben. Das Filtrat von den Disubstitutionsproducten wurde verdampft; der sehr geringe Rückstand war in Wasser fast völlig löslich und bestand daher aus Chlorhydraten von Monosubstitutionsproducten. Die Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 37° und 67° bestanden daher überwiegend aus Disubstitutionsproducten.

Salzsaure Kupferchlorürlösung wirkt also auf *s*-Tribromanilin in erster Linie reducirend, indem halogenärmere Anilinderivate und Anilin selbst entstehen. Diese reducirende (halogenentziehende) Wirkung des Kupferchlorürs scheint bisher nicht beobachtet worden zu sein.

Nebenher geht in geringerem Masse der Ersatz von Brom durch Chlor. Dieser Ersatz kann bewirkt worden sein durch das Kupferchlorür, welches nach der Köhnlein'schen Regel in diesem Sinne wirken sollte, durch das (aus dem Kaliumchlorat entstandene) Chlorkalium oder durch die Salzsäure. Letzteres ist mit Rücksicht auf die im Vorhergehenden nachgewiesene energische Wirkung der Salzsäure bei höherer Temperatur weitaus am wahrscheinlichsten.

Die Frage, durch welche Reaction die mehrfach erwähnte Bildung von *s*-Trichloranilin bei der Darstellung von *s*-Tribrombenzoësäure erfolgt, kann nunmehr beantwortet werden.

Von den beiden von mir früher in Betracht gezogenen Möglichkeiten (Halogenaustausch zwischen Tribromanilin und Kupferchlorür oder Salzsäure) fällt die erstere weg, da sie nicht zu Trichloranilin führt (unter der Voraussetzung, dass die Gegenwart von Salzsäure für die reducirende Wirkung des Kupferchlorürs nicht wesentlich ist). Es ist also anzunehmen, dass ein Theil des Tribromanilins der Diazotirung entging und durch Salzsäure in Trichloranilin übergeführt wurde. (Die Annahme, dass das Diazochlorid den Halogenaustausch erlitt und dann reducirt wurde, ist ganz unwahrscheinlich, unter Anderem auch darum, weil seine Abkömmlinge nahezu rein erhalten wurden.)

Bemerkung über die Halogenbestimmung mit Kalk.

Wenn man den beim Glühen der organischen Substanz mit Kalk erhaltenen Röhreninhalt in Salpetersäure löst und die Halogene gewichtsanalytisch bestimmt, so erhält man beim Waschen nicht selten trübe Filtrate oder, richtiger gesagt, das klar ablaufende Waschwasser trübt sich beim Vermischen mit der früher abgelaufenen, überschüssiges Silber enthaltenden

Lösung. Die Ursache dieser Erscheinung ergibt sich aus Folgendem. Das bereits silberfrei gewordene Waschwasser gibt häufig noch eine deutliche Reaction auf Kalk, offenbar, weil das Filter oder der darauf befindliche Niederschlag aus der kalkreichen Flüssigkeit erhebliche Mengen Calciumnitrat adsorbiren. Das auf das Filter gegossene Waschwasser verwandelt sich daher in eine Lösung von Calciumnitrat. Nun lösen aber heisse Lösungen der Nitrate alkalischer Erden Chlorsilber sehr merklich;[1] ähnliches gilt jedenfalls auch für Brom- und Jodsilber.[2] Diese Lösungen werden in bekannter Weise[3] durch Zusatz von Silberionen gefällt; daher entsteht beim Vermischen mit der abgelaufenen, den Silberüberschuss enthaltenden Lösung eine Trübung. Hieraus ergibt sich sofort, dass die Auflösung von Halogensilber beim Waschen vermieden werden kann, wenn man der Waschflüssigkeit so lange Silbernitrat zusetzt, bis der Kalk grösstentheils weggewaschen ist. Ich habe es ausreichend gefunden, den Niederschlag vier- bis sechsmal durch Dekantation mit Silbernitrat (und etwas Salpetersäure) enthaltendem Wasser zu waschen. Dann kann man ihn ohneweiters mit reinem Wasser auf das Filter bringen und völlig auswaschen. Es ist einleuchtend, dass das Waschen mit silbernitrathältigem Wasser umso eher unterlassen werden kann, je grösser der beim Fällen verwendete Silberüberschuss und je kleiner die Concentration der Lösung in Bezug auf das Calciumnitrat war.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Concentrirte Salzsäure führt bei 200° *s*-Tribromanilin in *s*-Trichloranilin über. *s*-Tribrombenzonitril, *s*-Tribrombenzoësäure und wahrscheinlich auch Chlor-*s*-Tribrombenzol werden unter gleichen Umständen nicht oder nicht erheblich angegriffen.

2. Bromwasserstoff ersetzt bei 200° im *s*-Trichloranilin Chlor durch Brom; ausserdem findet in geringem Masse (wahr-

---

[1] Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl., I, 176.

[2] Vergl. die Ausführungen von Noyes (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *6*, 262 [1890] über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung zweier Salze ohne gemeinsames Ion.

[3] Siehe Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *4*, 372 [1889].

scheinlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes) Ersatz von Wasserstoff durch Brom statt. Daher muss auch Anilin mit Brom bei höherer Temperatur unter Druck mehr als drei Bromatome aufnehmen können.

3. Die von Köhnlein aufgestellten Gesetzmässigkeiten über den Einfluss des mit Halogen verbundenen Metalles auf den Halogenaustausch zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen gelten nicht allgemein, sondern sind vorläufig auf den Halogenaustausch mit organischen Verbindungen ohne basischen Charakter, bei denen das Halogen in eine offene Kette eingetreten ist, einzuschränken. In anderen Körperclassen gelten möglicherweise andere Regeln. Bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches ist ein durchgreifender Gegensatz zwischen der Fettreihe und den aromatischen Verbindungen nicht nachgewiesen.

4. Salzsaure Kupferchlorürlösung reducirt *s*-Tribromanilin zu Di- und Monosubstitutionsproducten und zu Anilin. Daneben findet in mässigem Grade Austausch von Brom gegen Chlor statt.

5. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen durch Glühen mit Kalk ist anfängliches Waschen des Halogensilberniederschlages mit silbernitrathaltigem Wasser zu empfehlen.

Zur Kenntniss der Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers

von

H. Weidel und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit hat Moldauer[1] zwei isomere Mononitrosoverbindungen des Phloroglucin-Diäthyläthers beschrieben, welche er im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Kaliumnitrit und Essigsäure auf den genannten Äther erhalten hat. Auf Grund der in seiner Arbeit angeführten Versuche konnte er die Behauptung aufstellen, dass die beiden Nitrosoproducte stellungsisomer sind. Es gelang ihm aber weder eine Ortsbestimmung der Nitrosoreste vorzunehmen, noch vermochte er zu entscheiden, ob die beiden Substanzen als Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen zu betrachten sind. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, diese Fragen einer Erledigung zuzuführen und auch gesucht, die Constitution des in derselben Arbeit beschriebenen, durch die Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf das eine der beiden Nitrosoproducte entstehenden Äthyl-Pyriphlorondiäthyläthers aufzuklären und wollen im Folgenden über die Ergebnisse unserer Untersuchung berichten.

Behufs Ermittlung der Stellung des Nitrosorestes haben wir die beiden von Moldauer als α- und β-Diäthoxychinonoxim bezeichneten Verbindungen der Reduction unterworfen. Beide Producte lassen sich sowohl mit Zinn und Salzsäure, als auch mit Zinnchlorür reduciren. Das Reductionsproduct des

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 462.

α-Diäthoxychinonoxims wurde in Form der Salzsäureverbindung isolirt und unterscheidet sich durch den Gehalt eines Moleküls Krystallwasser und durch die rothe Eisenreaction vom Chlorhydrat des Reductionsproductes des β-Diäthoxychinonoxims. Beide Aminoverbindungen liefern bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid Triacetylderivate, welche sich sowohl durch ihren Habitus, als auch durch ihren Schmelzpunkt scharf von einander unterscheiden.

Der Umstand, dass die beiden Nitrosoverbindungen des Phloroglucindiäthyläthers verschiedene Reductionsproducte und diese wieder differente Acetylderivate liefern, ist beweisend für Moldauer's Ansicht, dass die Nitrosokörper nicht stereoisomer sein können. Henrich[1] erhielt aus den zwei verschiedenen, aber stellungsidentischen Mononitroso-Orcinen, welche bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Orcin gebildet werden, bei der Reduction gleiche Producte.

Was nun zunächst die Stellung der Amidogruppen in den beiden Reductionsproducten angeht, so sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden: es kann sich dieselbe zwischen einer Äthoxylgruppe und der Hydroxylgruppe oder aber zwischen den beiden Äthoxylgruppen befinden. Die Chlorhydrate müssten demzufolge nach den folgenden Formeln

I.

OH; H, NH_2-HCl; AeO, OAe; H

3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol

II.

OH; H, H; AeO, OAe; NH_2-HCl

3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenol

constituirt sein.

Ein nach der Formel I zusammengesetzter Körper sollte bei der Acetylirung eine Äthenylverbindung liefern. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurde aber aus keinem der beiden Chlorhydrate ein Äthenylderivat erhalten, trotz der mannigfaltigsten Variationen der Reactionsbedingungen; unter allen

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 142.

Umständen wurden aus beiden Verbindungen Triacetylproducte gewonnen und darum liess sich auf diesem Wege eine Entscheidung der Stellungsfrage nicht herbeiführen. Mit positivem Erfolge haben wir aber die Einwirkung von Harnstoff auf die Chlorhydrate der beiden Reductionsproducte vorgenommen. Dabei war zu erwarten, dass das nach Formel I constituirte Amidophenol analog wie das *o*-Amidophenol[1] das folgende Carbonylderivat liefert:

III.

O — CO

H NH

AeO OAe

H

3, 5-Diäthoxy-Carbonyl-2-Amidophenol

während die Verbindung II durch Behandlung die Entstehung eines nach der Formel

IV.

OH

H H

AeO OAe

NH — CO — NH_2

zusammengesetzten substituirten Harnstoffes erwarten liess. Thatsächlich gab das Chlorhydrat des Reductionsproductes des α-Diäthoxychinonoxims beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff das nach Schema III constituirte Carbonylderivat, während das aus dem β-Diäthoxychinonoxim dargestellte Reductionsproduct einen substituirten Harnstoff lieferte. Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse erscheint die Verschiedenheit der Stellung der NH_2-Gruppe in den beiden Reductionsproducten festgestellt zu sein. Der Umstand, dass bei der Einwirkung von Essigsäure auf das 3, 5-Diäthoxy-*o*-Amidophenol die zu erwartende Äthenylverbindung nicht gebildet wurde, spricht nicht gegen die entwickelte Auffassung, zumal in der Literatur eine Reihe von

[1] Sandmeyer, B. B. 19, 2656.

Beobachtungen verzeichnet sind,[1] bei welchen durch die Einwirkung von Essigsäure oder Essigsäureanhydrid auf Amidophenole die Bildung von Äthenylverbindungen nicht erfolgte, obwohl die NH_2-Gruppe zum OH zweifellos in der Orthostellung sich befunden hat.

Durch die Klarlegung der Constitution der beiden Amidoverbindungen sind auch die Producte der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Phloroglucindiäthyläther hinsichtlich ihrer Stellung bestimmt, und es erübrigt nur noch den Nachweis zu führen, ob dieselben als Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen (Oxime) zu betrachten sind. Die Entscheidung hierüber konnte in folgender Weise getroffen werden. Die beiden Nitrosoproducte lassen sich, wie Moldauer bereits gefunden hat, durch Kali und Jodäthyl weiter äthyliren, und zwar bildet sein α-Diäthoxychinonoxim neben Äthyl-Pyriphloron-Diäthyläther einen roth gefärbten Triäthyläther, während das β-Diäthoxychinonoxim ausschliesslich eine gelbe Triäthylverbindung liefert. Diese beiden Triäthyläther können mit Rücksicht auf die Constitution der Amidoproducte nur nach den folgenden Formeln

V. (O; H, NOC_2H_5; AeO, OAe; H) oder VI. (OC_2H_5; H, H; AeO, OAe; NO)

VII. (O; H, H; AeO, OAe; $NO-C_2H_5$) oder VIII. ($O-C_2H_5$; H, H; AeO, OAe; NO)

zusammengesetzt sein.

---

[1] Bamberger, B. 16, 2401; Liebermann und Kostanecky, B. 17, 886; Nietzki und Benckiser, B. 18, 503; Nietzki und Preussen, B. 19, 2248; Nietzki und Schmidt, B. 21, 1852; Friedländer und Zeitlin,

Durch Reduction müssten aus diesen Triäthoxyverbindungen, falls sie nach den Formeln VI und VIII gebaut sind, Amidoproducte entstehen, in welchen drei C-Atome mit drei OC_2H_5-Resten in Verbindung sind, im anderen Falle (V und VII) müsste unter Alkoholabspaltung die Bildung von Reductionsproducten eintreten, welche identisch sind mit jenen, die wir aus den Nitrosoderivaten direct erhalten haben. Die Versuche, bei welchen wir Zinnchlorür als Reductionsmittel in Anwendung brachten, zeigten, dass die beiden Triäthoxyderivate unter Austritt von Alkohol die früher erwähnten Amidoproducte bilden, welche nur zwei OC_2H_5-Reste enthalten.[1] Dadurch ist es erwiesen, dass die Triäther nicht nach den Formeln VI und VIII constituirt sein können, dass sie eine abspaltbare, mit dem N in directer Bindung stehende OC_2H_5-Gruppe enthalten und somit als Oximäther, beziehungsweise als Isonitrosoderivate zu betrachten sind, welchen die Formeln V und VII zugesprochen werden müssen, und daraus ergibt sich endlich, dass die Producte der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Phloroglucindiäthyläther ebenfalls als Isonitrosoverbindungen, beziehungsweise Oxime anzusprechen sind. Moldauer's α-Diäthoxychinonoxim ist mit Rücksicht auf die Constitution des Reductionsproductes als

IX.

O
H NOH
AeO OAe
H

3,5-Diäthoxy-Ortho-Chinon-2-Monoxim zu bezeichnen, während das β-Diäthoxychinonoxim als

B. 27, 195; Kehrmann und Tiesler, J. pr. Chem. (2), 40, 489; Cazeneuve, Bl. (3). 9, 34; Hodgkinson und Limpach, Soc. 63, 106; Mazzara, G. Chim. 19, 66; Oettinger, M. f. Chem. 16, 262.

[1] In beiden Fällen wurde die Identität der Reductionsproducte der Triäthoxyverbindungen mit denjenigen der Oxime durch Darstellung der Triacetylderivate aus beiden Körperpaaren sicher festgestellt.

X.

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ H\!-\!C \quad C\!-\!H \\ AcO\!-\!C \quad C\!-\!OAc \\ \| \\ NOH \end{array}$$

3, 5-Diäthoxy-Para-Chinon-4-Monoxim aufzufassen ist.

Mit der Feststellung der Constitution des Diäthoxy-*o*-Chinon-2-Monoxims ist auch die des Äthyl-Pyriphlorondiäthyläthers $\left(C_6(C_2H_5)NO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\right)$, welcher bei der Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf das Oxim neben dem Oximester gebildet wird, bis zu einem gewissen Grade gegeben, insofern, als die Stellung des Stickstoffes bestimmt erscheint. Zur weiteren Aufklärung wurde die Verbindung der Einwirkung reducirender Agentien unterworfen. Dabei erhielten wir jedoch keine wasserstoffreicheren Producte, sondern es vollzog sich eine Wasseranlagerung oder eine Spaltung. Bei Behandlung mit Natriumamalgam erhielten wir im Sinne der Gleichung

$$\underbrace{C_{12}H_{15}NO_3}_{\text{Äthyl-Pyriphlorondiäthyläther}} + H_2O = C_6H_2(OC_2H_5)_2\begin{cases}NH-CO-CH_3\\OH\end{cases}$$

eine um den Mehrgehalt von H_2O vom Ausgangsmaterial unterschiedene Verbindung, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Essigsäure abspaltet und die der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unterworfen ein Acetylproduct lieferte, das mit dem Triacetylproducte des 3, 5-Diäthoxy-*o*-Amidophenol identificirt werden konnte. Das Wasseranlagerungsproduct des Äthylpyriphlorondiäthyläthers ist somit als das Monoacetylderivat des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol zu betrachten. Schon diese Beobachtungen zeigen, dass das Pyriphloron den von Moldauer angenommenen Doppelring nicht enthalten kann, sondern völlig anders constituirt sein muss. Durch Erhitzen des Pyriphlorons mit Zinn und Salzsäure erhielten wir das Chlorhydrat des

3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols, welche Verbindung indess auch bei anhaltender Einwirkung von mässig concentrirter Salzsäure entsteht. Offenbar findet auch bei diesen Reactionen erstlich die Anlagerung von Wasser statt und wird das Monoacetylderivat dann durch weitere Hydrolyse entsprechend der Gleichung

$$C_6H_2(OC_2H_5)_2 \left\{ \begin{matrix} NH-CO-CH_3 \\ OH \end{matrix} \right. + H_2O + HCl =$$

$$= C_2H_4O_2 + \underbrace{C_6H_2(OC_2H_5)_2 \left\{ \begin{matrix} NH_2-HCl \\ OH \end{matrix} \right.}_{\text{3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol}}$$

gespalten. Thatsächlich konnten wir die reichlich entstandene Essigsäure im Destillate mit Hilfe des Silbersalzes nachweisen.

Die mitgetheilten Ergebnisse klären die Constitution des Äthylpyriphloron-Diäthyläther völlig auf, umsomehr, als das Monoacetylderivat des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol beim Destilliren unter Wasserabspaltung das Pyriphloron regenerirt; es muss ihm die Formel

XI.

```
        O —— C—CH3
       / \   //
    H /   \ N
     |     |
 AeO |     | OAe
      \   /
        H
```

zugesprochen werden und ist dasselbe als 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol zu betrachten. Das angegebene Schema lässt alle Reactionen leicht erklären. Durch Einwirkung von Natriumamalgam, wohl auch von Natronhydroxyd, wird zunächst das vorerwähnte Monoacetylproduct erzeugt, ein Verhalten, welches die meisten Äthenylverbindungen von *o*-Amidophenolderivaten zeigen. Auch die von Moldauer beobachtete Bildung eines Chlorhydrates und eines Platindoppelsalzes ist verständlich, da bekanntlich derartige Anhydrokörper zur Salzbildung befähigt sind.

Die ungewöhnliche Bildungsweise eines Äthenylderivates durch die Einwirkung von alkoholischem Kali und Jodäthyl

auf ein Oxim lässt sich in folgender Weise interpretiren. Es kann durch den Einfluss des alkoholischen Kalis, beziehungsweise des Kaliumäthylats in der Art, wie dies bei der Bildung der Azoverbindungen aus den Nitrokörpern geschieht, eine Reduction eintreten, bei welcher ein Theil des Alkohols zu Essigsäure oxydirt wird, welche mit dem intermediär auftretenden Reductionsproducte unter den später anzugebenden Versuchsbedingungen das 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol bildet. Anderseits ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das 3, 5-Diäthoxy-*o*-Chinonoxim bei der Esterification zum Theil in der tautomeren Form als wahres Nitrosoproduct reagirt und einen wahren Triäthyläther liefert, in welchen das dritte Äthoxyl am Kohlenstoff gebunden ist; dieser Äther könnte nun im Sinne des folgenden Schemas

$$\mathrm{OC}|\mathrm{H_2}|-\mathrm{CH_3},\ \mathrm{H},\ \mathrm{N}|\mathrm{O}|,\ \mathrm{AeO},\ \mathrm{OAe},\ \mathrm{H} \quad = \quad \mathrm{O}\text{——}\mathrm{C}-\mathrm{CH_3},\ \mathrm{H},\ \mathrm{N},\ \mathrm{AeO},\ \mathrm{OAe},\ \mathrm{H} \quad + \mathrm{H_2O}$$

unter Wasserabspaltung die Äthenylverbindung bilden. Für letztere Entstehungsweise scheint die Thatsache zu sprechen, dass es in keiner Weise gelingt, den 3, 5-Diäthoxy-*o*-Chinonmonoximester in die Äthenylverbindung überzuführen.

Wir wollen nun mit der Beschreibung unserer Versuchsergebnisse beginnen, vorerst aber die Darstellung des Phloroglucindiäthyläthers genau beschreiben, da durch die Verbesserung des von Moldauer angegebenen Verfahrens nicht nur der Äther fast quantitativ gewonnen werden kann, sondern es auch möglich wird, die dabei entstehenden Nebenproducte zu isoliren.

Darstellung des Phloroglucindiäthyläthers.

Die Darstellung des Diäthyläthers des Phloroglucins erfolgte nach dem Verfahren von Will und Albrecht[1] aus

[1] B. 17, 2106.

käuflichem diresorcinhältigen Phloroglucin, wobei nachfolgende Abänderung, die sich als besonders vortheilhaft erwies, in Anwendung kam. Das Phloroglucin wurde in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure gesättigt, hierauf am Rückflusskühler gekocht, bis nahezu keine Salzsäure entweicht, endlich blieb die neuerlich bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung noch etwa 12 Stunden stehen. Um die Destillation mit Wasserdampf, welche Moldauer zur Darstellung des Äthers in Anwendung brachte, bei welcher die Nebenproducte grösstentheils zersetzt werden, zu umgehen, wurde die alkoholische Lösung im Vacuum vollkommen abdestillirt und der Rückstand hierauf in Äther aufgenommen. Diese Lösung schüttelt man mit Wasser, um die letzten Reste der Salzsäure und eine nicht näher untersuchte, in sehr kleinen Mengen vorhandene Substanz zu entfernen. Nach vollständiger Vertreibung des Äthers wurde die dunkelbraungelb gefärbte zähe Masse in Wasser vertheilt und mit Benzol zwei- bis dreimal ausgeschüttelt.[1] Der wässerige Theil (*A*), in welchem eine grössere Quantität einer ungelösten, krystallinischen Substanz suspendirt war,. wurde von der Benzollösung getrennt. Diese gibt nach dem Abdestilliren einen bald krystallisirenden Rückstand (*B*). *B* ist fast reiner Diäthyläther des Phloroglucins, welcher zur vollständigen Reinigung der Destillation im Vacuum unterworfen wurde, wobei er den constanten Siedepunkt von 188—190° C. bei 20 *mm* Druck zeigte. Das Destillat erstarrt zu einer strahlig-krystallisirten, gelblichweissen Masse, die, in Äther gelöst, beim langsamen Abdunsten grosse, stark glasglänzende Krystalle liefert, die von Herrn Hofrath v. Lang einer krystallographischen Untersuchung unterworfen wurden.

»Die Krystalle gehören in das tetragonale System. Beobachtet wurden die Formen 100, 110, 111, 311. Durch die gleich starke Entwicklung der Formen 100 und 111 bekommen die Krystalle einen dodekaëderähnlichen Habitus. Die Form 311 tritt in genau symmetrischer Entwicklung auf.

---

[1] Da das dritte Benzolextract in der Regel nur ganz geringe Mengen an Diäthyläther enthielt, so erwies sich ein weiteres Extrahiren überflüssig.



Gemessen wurden die Winkel:

$$111.\bar{1}11 = 30° 20'$$
$$111.110 = 68° 21' \text{ (68° 17' gerechnet).}$$

Dem ersten Winkel entspricht das Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0·2817.«$$

Der Schmelzpunkt dieses absolut reinen Productes liegt bei 88—89° C. (uncorr.).[1] Die Ausbeute an diesem Präparate war etwa 144—150 *g* aus 200 *g* krystallwasserhältigem Phloroglucin.

Untersuchung von *A*.

Der mit (*A*) bezeichnete Theil besteht aus einer Lösung (*a*), in welcher eine ungelöste Substanz (*b*) suspendirt ist, die nach dem Abfiltriren durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in Form weisser Nadeln erhalten wurde, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Sie zeigen die von Herzig und Zeisel[2] angegebene Diresorcinreaction und geben bei der Analyse Zahlen, die vollkommen genau auf Diresorcin stimmen.

0·2291 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5524 *g* Kohlensäure und 0·1008 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$
C	65·75	66·05
H	4·88	4·58

Auch die Krystallwasserbestimmung ergab das richtige Resultat.

0·7990 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·1117 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$
H_2O	13·97	14·17

[1] Der bisher angegebene Schmelzpunkt von 75° C. dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine kleine Verunreinigung der Präparate zurückzuführen sein, welche in der durch Destillation gewonnenen Substanz nicht enthalten ist.

[2] Monatshefte für Chemie, *11*, 421.



Die vom Diresorcin abgesaugte wässerige Lösung (*a*) schied beim Einengen lange, derbe, gut ausgebildete, noch schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln ab. Trotzdem dieselben in siedendem Benzol schwer löslich sind, haben wir die Substanz im Soxhlet'schen Apparate mit diesem Lösungsmittel anhaltend extrahirt. Nach dem Abdestilliren scheidet sich die Verbindung in Form feiner, ganz farbloser, verfilzter Krystallnadeln ab, die nochmals aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet den constanten Schmelzpunkt von 72—73° C. (uncorr.) zeigten. Die Analysen, die sowohl mit Substanzen, welche aus Benzol, als auch mit solchen, welche zuletzt aus Wasser umkrystallisirt waren, vorgenommen wurden, gaben Zahlen, die auf den bisher unbekannten Monoäthyläther des Phloroglucins $C_6H_3(OH)_2OC_2H_5$ stimmten. Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. 0·1974 *g* Substanz gaben 0·4474 *g* Kohlensäure und 0·1131 *g* Wasser.
II. 0·2314 *g* Substanz gaben 0·5248 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	61·81	61·85	62·33
H	6·36	—	6·49

Auch die Äthoxylbestimmungen, welche in diesem Falle ausschlaggebend sind, gaben ein mit der Theorie vollkommen übereinstimmendes Resultat.

I. 0·2145 *g* Substanz gaben 0·3283 *g* Jodsilber.
II. 0·2050 *g* Substanz gaben 0·3105 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
OC_2H_5	29·38	29·09	29·22

Die Krystallwasserbestimmung der lufttrockenen Substanz zeigte, dass dieselbe 2 Moleküle Krystallwasser enthielt.

I. 0·9748 *g* Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäufe 0·1842 *g* Wasser.

II. 0·6790 *g* Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·1280 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}O_3+2H_2O$
	I	II	
H_2O	18·89	18·85	18·94

Der Monoäthyläther des Phloroglucins gibt wie das Phloroglucin und wie der Phloroglucindiäthyläther mit Salzsäure vermischt die rothe Fichtenspanreaction.

Der Hauptvortheil unserer Äthylirungsmethode besteht darin, dass dieselbe die Isolirung des Diresorcins und des bisher unbekannt gebliebenen Monoäthyläthers gestattet. Gleichzeitig dürfte dieses Verfahren das einzige sein, bei welchem es möglich ist, eine annähernde Bestimmung des Diresorcingehaltes des käuflichen Phloroglucins vorzunehmen, allerdings ist auch diese nicht ganz genau, da eine geringe Menge des Diresorcins in Wasser gelöst bleibt und von den ersten Partien des Monoäthyläthers, mit denen sie sich beim Einengen gemeinsam ausscheidet, erst durch Umkrystallisiren getrennt werden kann. Bei Vernachlässigung dieser kleinen Menge stellt sich der Diresorcingehalt eines guten käuflichen Phloroglucins auf etwa 12%, wir verarbeiteten aber auch Handelsproducte, die bis zu 30% Diresorcin enthielten. Von dem nach Abzug des Diresorcins übrigbleibenden Phloroglucin war im Durchschnitt bei unseren Versuchen 78% in den Diäthyläther und circa 12% in den Monoäthyläther verwandelt worden, wobei stets die Rohproducte der Berechnung zu Grunde liegen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Phloroglucindiäthyläther.

Durch kleine Abänderungen des von Moldauer beschriebenen Nitrosirungsverfahrens gelingt es, bessere Ausbeuten und reinere Producte zu erhalten. Am zweckmässigsten erwiesen sich die folgenden Verhältnisse:

Je 25 *g* Phloroglucindiäthyläther, die in 160 cm^3 absoluten Alkohol gelöst sind, werden mit 26 cm^3 Eisessig versetzt. Nachdem diese Lösung durch Einstellen in eine Kältemischung auf 0° C. abgekühlt ist, trägt man eine Lösung von 26 *g* Kaliumnitrit (72procentig) in 50 cm^3 Wasser mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur der Masse während des Eintragens nicht über 2° C. steigt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit schwach gelbroth und nimmt nach einigen Stunden eine dunkelrothe Farbe an; es beginnt die Abscheidung von langen Krystallnadeln, die sich bald so vermehren, dass das Ganze zu einem Brei gesteht. Nach 3—4 Stunden wird der feurigrothe Krystallkuchen mit 200 cm^3 Eiswasser angerührt, hierauf abgesaugt und mit Eiswasser völlig ausgewaschen. Durch diese Abänderung erreichten wir, dass der gesammte Diäthyläther nitrosirt wurde, während bei der ursprünglichen Methode stets kleine Mengen desselben unverändert blieben.

Das so erhaltene Gemisch der beiden Oxime wurde noch feucht aus Alkohol umkrystallisirt und betrug die Menge desselben nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum etwa 95% der theoretischen Ausbeute. Dieses Rohproduct wird genau nach der Vorschrift Moldauer's wiederholt mit absolutem Äther geschüttelt, wobei sich das 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim löst, das 3, 5-Diäthoxy-para-Chinon-4-Monoxim hingegen ungelöst bleibt. Die Ausbeute an ersterem beträgt 70—75% des Rohproductes. Beide Oxime wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und zeigten hierauf die von Moldauer angegebenen Eigenschaften.

Durch Behandlung des 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxims mit reducirenden Agentien erhielten wir das

3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenolchlorhydrat.

Beim Eintröpfeln einer mässig concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten Zinnchlorürlösung in die verdünnt alkoholische Lösung des 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxims tritt völlige Entfärbung der gelbrothen Flüssigkeit ein, sowie ein kleiner Überschuss des Reductionsmittels vorhanden ist. Nach Eintritt dieser leicht zu beobachtenden Endreaction wurde die überschüssige Salzsäure und der Alkohol im Vacuum

abdestillirt. Der krystallinische, in Wasser gelöste Rückstand wird mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelzinn ist luftempfindlich und muss daher im Vacuum eingedampft werden. Da das Chlorhydrat des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols nicht allzu leicht löslich ist, so scheiden sich schon beim Concentriren feine, farblose Krystallnadeln ab. Der Trockenrückstand, welcher nach dem Abdunsten hinterbleibt, wird nochmals aus wenig salzsäurehältigem Wasser umkrystallisirt. Die sich nun abscheidenden feinen, schwach seidenglänzenden, verfilzten Nadeln werden beim Liegen an der Luft bald rosenroth und schliesslich braun. Die wässerige Lösung derselben gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief kirschrothe Farbe. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz oberhalb 130°, ohne zu schmelzen. Sie enthält kein Krystallwasser. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab bei der Analyse und bei der Äthoxylbestimmung Zahlen, die zur Formel $C_6H_2(OC_2H_5)_2OH.NH_2.HCl$ führten.

I. 0·2326 *g* Substanz gaben 0·4363 *g* Kohlensäure und 0·1458 *g* Wasser
II. 0·3181 *g* Substanz gaben 0·1956 *g* Chlorsilber.
III. 0·2113 *g* Substanz gaben 0·4175 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	51·15	—	—	51·39
H	6·96	—	—	6·85
Cl	—	15·21	—	15·20
OC_2C_5	—	—	37·95	38·54

Das 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol konnte seiner leichten Zersetzlichkeit und Luftempfindlichkeit halber im freien Zustande nicht isolirt werden. Beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates mit der erforderlichen Menge einer Ätzkali- oder Natriumcarbonatlösung färbt sich die Flüssigkeit gelblichroth, weiterhin dunkelroth, schliesslich braun und scheidet dunkle humöse Flocken ab.

Das Chlorhydrat gab beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat. Nach mehrstündigem Erhitzen des Chlorhydrates mit der 25 fachen Menge Essigsäureanhydrid

auf den Siedepunkt des letzteren hinterbleibt beim Abdestilliren des Anhydrids im Vacuum ein ziemlich stark gefärbter Rückstand, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Er wird in Ligroin in der Siedehitze gelöst, wobei die Verunreinigungen zurückblieben. Die sich beim theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels ausscheidenden Krystalle werden wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt und bilden endlich zu kleinen Drusen verwachsene Krystallnadeln, die bei 110—112° C. (uncorr.) schmelzen.

Die mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vorgenommene Analyse zeigte so wie die Äthoxyl- und Acetylbestimmung, dass dieselbe ein Triacetylderivat ist, welchem die Formel $C_6H_2(OC_2H_5)_2O.CO.CH_3N.(COCH_3)_2$ zukommt.

I. 0·2554 *g* Substanz liefern 0·5568 *g* Kohlensäure und 0·1556 *g* Wasser.
II. 0·2642 *g* Substanz liefern 0·3873 *g* Jodsilber.
III. 0·3007 *g* Substanz liefern Essigsäure, welche 68·2 cm^3 $^1/_{25}$ norm. Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·117304 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	59·45	—	—	59·44
H	6·73	—	—	6·50
OC_2H_5	—	28·22	—	27·86
CH_3CO	—	—	39·01[1]	39·93

Die Reduction des 3, 5-Diäthoxy-para-Chinon-4-Monoxims lieferte das

3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenolchlorhydrat.

Die Reduction wurde in fast gleicher Weise, wie früher angegeben, vorgenommen. Die mit Wasser verdünnte, alko-

[1] Die Acetylbestimmungen dieser und der folgenden Substanzen konnten nicht nach den gebräuchlichen Methoden (Verseifung mittelst Hydroxyden und Bestimmung der Essigsäure durch Destillation) vorgenommen werden, da in Folge der Zersetzung des Phloroglucinrestes unter Bildung flüchtiger Säuren unbrauchbare Werthe erhalten wurden. Durch Anwendung einer neuen äusserst einfachen Acetylbestimmungsmethode, die demnächst veröffentlicht werden soll, gelang es nicht nur bei unseren Substanzen, sondern auch bei zahlreichen anderen Acetylproducten genau übereinstimmende Werthe zu erzielen.

holische, lichtgelb gefärbte Lösung wird durch Zinnchlorür, sowie die theoretische Menge eingetragen ist, vollständig entfärbt. Die Endreaction ist wegen der weniger satten Färbung nicht so scharf wie beim 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim. Hierauf wird in die Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Obzwar die Luftempfindlichkeit des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenolchlorhydrats wesentlich geringer ist wie die des vorigen Productes, muss man doch das Abdestilliren der vom Schwefelzinn filtrirten, vollkommen farblosen Flüssigkeit im Vacuum vornehmen. Der krystallinische Rückstand wird in der eben erforderlichen Menge heissen Wassers unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst und eventuell vom Schwefel abfiltrirt. Beim Abkühlen scheiden sich lebhaft glänzende, lange, farblose, anscheinend monokline Krystallnadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Diese vollkommen reine Substanz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, bei circa 140°. Die Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie im Vacuum nicht abgibt, wohl aber bei 100° sowohl ohne, als auch mit Vacuum, nur entweicht hiebei auch etwas Salzsäure. Aus diesem Grunde mussten die Äthoxylbestimmung und die Analyse mit der krystallwasserhältigen, im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz vorgenommen werden. Die hiebei erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_6H_2(OC_2H_5)_2 . OH . NH_2 . HCl + H_2O$.

I. 0·3089 *g* Substanz gaben 0·5405 *g* Kohlensäure und 0·2002 *g* Wasser.
II. 0·3944 *g* Substanz gaben 0·2195 *g* Oxalsäure.
III. 0·1996 *g* Substanz gaben 0·3582 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	47·72	—	—	47·71
H	7·20	—	—	7·15
Cl	—	13·76	—	14·11
OC_2H_5	—	—	34·47	35·78

Auch das 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenol lässt sich im freien Zustande seiner Zersetzlichkeit wegen nicht darstellen. Bei

Zugabe der theoretischen Menge von Ätzkali zur Lösung des Chlorhydrates scheidet sich eine weisse krystallinische Masse ab, welche indess sehr bald eine gelbe, weiterhin eine dunkelbraune Farbe annimmt, rasch tritt diese Farbenwandlung bei Anwesenheit eines kleinen Überschusses des Alkalis ein. Zur genaueren Unterscheidung des Chlorhydrates des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenols von demjenigen des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols wurde auch aus dem ersteren durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein

Triacetylderivat dargestellt. Die Bildung desselben erfolgt ganz analog, wie die des früher beschriebenen. Das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde auch in diesem Falle bis zum Aufhören der Entwicklung von Salzsäure, beziehungsweise von Chloracetyl fortgesetzt. Nach dem Abdestilliren des Anhydrids im Vacuum hinterbleibt ein ziemlich stark gefärbter, zähflüssiger Rückstand, der erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Ligroin wurde die Verbindung in Form völlig farbloser, lebhaft glänzender Krystallnadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 81—83° C. (uncorr.) liegt und die im Vacuum unzersetzt flüchtig sind. Die Analyse, die Äthoxyl- und Acetylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergab Werthe, die mit der Formel $C_6H_2(OC_2H_5)_2O.COCH_3N.(COCH_3)_2$ in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2445 *g* Substanz gaben 0·5293 *g* Kohlensäure und 0·1454 *g* Wasser.

II. 0·2294 *g* Substanz gaben 0·3216 *g* Jodsilber.

III. 0·2556 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 59·2 cm^3 $^1/_{25}$ norm. Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·101824 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	59·04	—	—	59·44
H	6·60	—	—	6·50
OC_2H_5	—	26·90	—	27·86
CH_3CO	—	—	39·83	39·93

Die Acetylirungen haben wir auch mit Rücksicht auf die mögliche Bildung eines Äthenylderivates mit Essigsäure allein

und mit essigsaurem Natron und Essigsäure vorgenommen. Dabei hat das 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenol keine Veränderung erlitten, während das 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol zum allergrössten Theile roth oder violett gefärbte harzige Producte liefert, und nur eine kleine Menge einer krystallinischen Verbindung gebildet wird, die aus den ätherischen Extracten gewonnen wurde. Da aber eine Reinigung nicht herbeigeführt werden konnte, wurde auf die nähere Untersuchung dieses Körpers nicht eingegangen, so dass es dahingestellt bleiben muss, ob aus dem 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol auf diesem Wege eine Monoacetyl-, beziehungsweise Äthenylverbindung entsteht. Um die angegebenen Stellungen unserer Amidophenole zu beweisen, haben wir die Einwirkung von Harnstoff auf dieselben vorgenommen und erhielten wir aus dem 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenolchlorhydrat das

3, 5-Diäthoxy-Carbonyl-2-Amidophenol.

Beim Erhitzen eines Gemisches des Chlorhydrates des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols (1 Mol.) mit Harnstoff ($1^1/_2$ Mol.) verflüssigt sich die Masse bei circa 120—140° und entwickelt bei 160° lebhaft Ammoniak. Nachdem sich die Gasentwicklung verlangsamt hatte, wurde die inzwischen dunkelbraunroth gewordene Schmelze auf 170—185° erhitzt. Als endlich nach circa 1 Stunde die Entstehung von Gasen nicht mehr beobachtet werden konnte, wurde erkalten gelassen und die Masse mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt war, ausgekocht. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rothviolett, während ein kaum lösliches krystallinisches Product zurückbleibt. Dasselbe filtrirt man, wäscht es mit Wasser vollkommen aus und löst es zur weiteren Reinigung in siedendem Alkohol auf. Die noch violett gefärbte Lösung lässt sich durch Thierkohle fast vollkommen entfärben. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelblichweisse, deutlich krystallinische Masse, die nach Entfernung der Mutterlaugen in Benzol gelöst wurde. Diese eingeengte Lösung scheidet auf Zusatz von Ligroin beim Stehen prächtig glänzende, feine Krystallnadeln ab, die in Wasser nahezu unlöslich sind, leicht aber von siedendem Alkohol, Benzol und Essigäther aufgenommen werden.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 192—195° C. (uncorr.). Über diese Temperatur erhitzt, erleidet die Substanz keine Veränderung und scheint über 250° unzersetzt flüchtig zu sein. Die Analyse und die Äthoxylbestimmung des bei 100° getrockneten Präparates lieferten Werthe, welche zur Formel $C_7H_3NO_2(OC_2H_5)_2$ führten. Es ergibt sich hiemit, dass das in Rede stehende Product als ein nach Formel III zusammengesetztes 3, 5-Diäthoxy-Carbonyl-2-Amidophenol zu betrachten ist.

I. 0·2412 *g* Substanz gaben 0·5179 *g* Kohlensäure und 0·1281 *g* Wasser.
II. 0·3491 *g* Substanz gaben 21 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 738·6 *mm* Druck.
III. 0·2017 *g* Substanz gaben 0·4261 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	58·55	—	—	59·19
H	5·90	—	—	5·82
N	—	6·74	—	6·27
OC_2H_5	—	—	40·58	40·35

Das 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenolchlorhydrat hingegen liefert bei der Behandlung mit Harnstoff einen substituirten, nach Formel IV constituirten Phenylharnstoff und verhält sich daher analog dem Phenylamin, welches, wie Fleischer[1] gezeigt hat, bei entsprechenden Reactionsbedingungen einen (Mono-) Phenylharnstoff bildet.

2, 6-Diäthoxy-4-Oxy-Phenylharnstoff.

Das Chlorhydrat des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenols haben wir mit etwas mehr als der berechneten Menge Harnstoff zusammengeschmolzen. Bei etwa 70° schmilzt die Substanz und beginnt Ammoniak zu entwickeln, beim weiteren Erhitzen erstarrt die Schmelze, um bei 160—170° neuerlich flüssig zu werden. Bei dieser letzteren Temperatur hört nach einiger Zeit die Gasentwicklung auf. Nach dem Erkalten wurde die

[1] Fleischer, B. 9, 995.

braun gefärbte, deutlich krystallinische Schmelze mit grösseren Quantitäten warmen Wassers extrahirt, wodurch Salmiak und ein lösliches, dunkelgelbbraun gefärbtes Nebenproduct vom schwer löslichen substituirten Harnstoffe getrennt wurden. Derselbe wird in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in undeutlich krystallinischen, dunkel gefärbten Krusten ab. Die von der Mutterlauge befreite Krystallmasse wird in Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure in der Siedehitze gelöst. Schon beim Abkühlen scheiden sich glasglänzende, kleine, prismatische Krystallnadeln ab, die nach dem Trocknen eine schwach gelbliche Farbe besitzen und bei 199·5—201° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zur Formel $C_7H_6O_2N_2(OC_2H_5)_2$.

I. 0·2137 *g* Substanz gaben 0·4300 *g* Kohlensäure und 0·1333 *g* Wasser.
II. 0·1989 *g* Substanz gaben 21 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 736 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	54·87	—	55·00
Cl	6·93	—	6·66
N	—	11·74	11·66

Durch das verschiedene Verhalten der beiden Diäthoxy-Amidophenole scheint die Constitution derselben festgestellt zu sein, und damit ist auch die Stellung der Nitrosoreste in den beiden Oximen gegeben. Um endlich zu ermitteln, ob die Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf den Phloroglucindiäthyläther als Nitroso- oder Isonitrosoderivate anzusehen sind, wurde die eingangs besprochene Reduction der Triäthyläther vorgenommen.

Die Triäthyläther sind im grossen Ganzen nach dem Verfahren Moldauer's dargestellt worden, da aber durch einige Verbesserungen die Ausbeuten wesentlich gesteigert werden konnten, wollen wir einige Bemerkungen über die

Einwirkung von Jodäthyl auf das 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim

hier einflechten. Vor Allem zeigte es sich, dass die Isolirung des Kalisalzes des Oxims nicht unbedingt nöthig ist. Bei Einhaltung des folgenden Receptes haben wir die besten Resultate erzielt. In die siedende Lösung von je 40 *g* 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim in 250 cm^3 absoluten Alkohol wird die Lösung von 8 *g* Kalium (das ist etwas mehr als die theoretische Menge) in 100 cm^3 absoluten Alkohol eingetragen. Hiebei bildet sich unter Aufkochen das Kalisalz, welches sich nach einigen Augenblicken in gelbgrün gefärbten, feinen Krystallfäden abscheidet. Die etwas abgekühlte (circa 40° warme) Masse wurde mit 40 *g* Jodäthyl vermischt und am Rückflusskühler so lange im Sieden erhalten, bis eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe völlig neutrale Reaction zeigte, was nach etwa $1^1/_2$ Stunden eintrat. Nun wird etwa drei Viertel des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit circa 500 cm^3 Wasser vermischt und mit Benzol wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinten benzolischen Extracte wurden mit Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt war, so lange ausgeschüttelt, als sich die Kalilauge noch roth färbt. Der nach dem Abdunsten des Benzols hinterbleibende Rückstand, welcher 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol (Äthyl-Pyriphloron-Diäthyläther, *A*) neben 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoximäthyläther (*B*) enthält, wird in siedendem Ligroin gelöst. Erstere Verbindung ist in demselben leichter löslich als letztere, es scheidet sich demnach schon beim Abkühlen der Lösung eine reichliche Menge der Substanz *B* ab. Nachdem von derselben abgesaugt wurde, wird das Ligroin im Vacuum vollkommen vertrieben, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit Eiswasser so lange versetzt, bis auf weitere Zugabe desselben keine Ausscheidung mehr erfolgt. Durch diese Behandlung gelingt es, die letzten Reste des in ganz verdünntem Alkohol äusserst leicht löslichen Triäthyläthers (*B*) von dem in diesem Lösungsmittel nahezu unlöslichen Anhydroproducte (*A*) zu trennen. Die aus den *B* enthaltenden Filtraten durch Schütteln mit Äther wiedergewonnene Substanz wird mit der bereits früher aus der

Ligroinlösung abgeschiedenen Hauptmenge vereint, neuerdings in Benzol gelöst und, wie früher angegeben, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt um die letzten Spuren des roth gefärbten amorphen Nebenproductes zu entfernen. Die Benzollösung liefert beim Abdunsten grosse tafelförmige Krystalle, die eine dunkelrothgelbe Farbe besitzen und welche beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver liefern. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Äther erhält man die Verbindung vollkommen rein. Nicht selten bilden sich beim langsamen Abdunsten ätherischer Lösungen grosse, wohl ausgebildete, trikline Krystalltafeln, deren Messung Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen die Güte hatte.

»Die Krystalle sind asymmetrisch, eine Combination der Flächen 100, 001, 110, 111, $\bar{1}11$; durch das Vorherrschen der Fläche 100 sind sie tafelförmig.

Aus den beobachteten Winkeln:

$$\begin{aligned} 100.110 &= 53° \; 38' \\ 100.1\bar{1}0 &= 66 \;\; 27 \\ 100.111 &= 62 \;\; 15 \\ 111.\bar{1}11 &= 50 \;\;\; 7 \\ 111.110 &= 59 \;\; 30 \end{aligned}$$

folgt das Axenverhältniss

$$a:b:c = 1:0\cdot6322:0\cdot4857$$

und für die Axenwinkel:

$$\begin{aligned} bc &= 62° \; 24' \\ ca &= 90 \;\; 10 \\ ab &= 98 \;\; 24.« \end{aligned}$$

Der Schmelzpunkt wurde zu 92° C. (uncorr.) gefunden (Moldauer gibt denselben zu 106° C. an).

Die Analyse und Äthoxylbestimmung der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz stimmt auf die Formel $C_6H_2(OC_2H_5)_2.O.NOC_2H_5$.

I. 0·2866 *g* Substanz gaben 0·6294 *g* Kohlensäure und 0·1876 *g* Wasser.
II. 0·1905 *g* Substanz gaben 0·5019 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
C	59·89	—	60·25
H	7·27	—	7·11
OC_2H_5	—	50·60	56·48

Die Fällung *A* wird durch Auflösen in wenig Alkohol und neuerliche Abscheidung mit Eiswasser zunächst vorgereinigt, getrocknet und dann im Vacuum der Destillation unterworfen. Bei 176·5° C. (16 *mm* Druck) siedet die Verbindung. Die Dämpfe condensiren sich zu einem schwach röthlichgelb gefärbten Öl, welches blätterig krystallinisch erstarrt. Dieses Product wird endlich aus Alkohol in der Weise umkrystallisirt, dass zur kalten Lösung so lange Wasser zugetropft wurde, bis eine leichte Trübung eintrat. Beim Stehen über Schwefelsäure scheiden sich dann völlig farblose, vollkommen reine Krystallblättchen ab, die den Schmelzpunkt 58—59° C. (uncorr.) zeigen.

Die Analyse und Äthoxylbestimmung erwies die Identität der auf diese Weise erhaltenen Substanz mit der von Moldauer dargestellten.

I. 0·2360 *g* Substanz gaben 0·5582 *g* Kohlensäure und 0·1467 *g* Wasser.
II. 0·6166 *g* Substanz gaben 1·3329 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
C	64·50	—	65·15
H	6·90	—	6·78
OC_2H_5	—	41·50	40·72

Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf den 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoximäthyläther.

Die Reduction wurde in derselben Weise wie die des 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinonoxims mit Zinnchlorür vorgenommen und waren auch alle die dort angegebenen Erscheinungen auch hier zu beobachten. Die aus der Reactionsmasse durch das angegebene Verfahren gewonnene Salzsäureverbindung zeigt alle Eigenschaften des Chlorhydrates des 3, 5-Diäthoxy-

2-Amidophenols, wie Eisenreaction etc. und liess sich durch die Analyse und Äthoxylbestimmung mit demselben identificiren.

I. 0·3514 *g* Substanz geben 0·6596 *g* Kohlensäure und 0·2121 *g* Wasser.
II. 0·3665 *g* Substanz geben 0·2241 *g* Chlorsilber.
III. 0·2438 *g* Substanz geben 0·4765 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	51·19	—	—	51·38
H	6·70	—	—	6·85
Cl	—	15·14	—	15·20
OC_2H_5	—	—	37·54	38·54

Überdies liefert das Reductionsproduct des Oximäthers bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylderivat, welches den Fusionspunkt 110—112° zeigte und bei der Analyse, Äthoxyl- und Acetylbestimmung Zahlen lieferte, die mit den Zahlen des früher beschriebenen Acetylderivates des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols völlig übereinstimmen.

I. 0·2181 *g* Substanz gaben 0·4711 *g* Kohlensäure und 0·1301 *g* Wasser.
II. 0·2433 *g* Substanz gaben 0·3456 *g* Jodsilber.
III. 0·2734 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 63·4 cm^3 $^1/_{25}$ norm. Kalilauge neutralisirten, entsprechend 0·109048 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	58·90	—	—	59·44
H	6·62	—	—	6·50
OC_2H_5	—	27·28	—	27·86
CH_3CO	—	—	39·88	39·93

Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf den 3, 5-Diäthoxy-para-Chinon-4-Monoximäthyläther.

Die zu den Versuchen verwendete Substanz wurde aus dem 3, 5-Diäthoxy-para-Chinon-4-Monoxim durch Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge genau nach Moldauer's Angaben dargestellt. Die Reduction des Oximäthers mit Zinnchlorür und

Salzsäure verlief, wie bei dem zugeordneten Oxim angegeben wurde. Auch die Aufarbeitung und Reindarstellung ist in der daselbst angegebenen Weise vorgenommen worden. Das Reductionsproduct war sehr leicht durch den Krystallwassergehalt, durch die Analyse und Äthoxylbestimmung mit dem Chlorhydrat des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenols zu identificiren.

I. 0·2121 *g* Substanz liefern 0·3704 *g* Kohlensäure und 0·1393 *g* Wasser.
II. 0·3519 *g* Substanz liefern 0·2005 *g* Chlorsilber.
III. 0·2696 *g* Substanz liefern 0·4965 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	47·62	—	—	47·71
H	7·29	—	—	7·15
Cl	—	14·09	—	14·11
OC_2H_5	—	—	35·37	35·78

Zum Überflusse haben wir auch das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf das Chlorhydrat dargestellt. Nach entsprechender Reinigung zeigte es den Schmelzpunkt von 81—83° C. (uncorr.) und gab die Analyse und Acetylbestimmung die folgenden Zahlen, welche die Identität mit dem Triacetylderivate des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenols ausser Zweifel stellten.

I. 0·2176 *g* Substanz geben 0·4720 *g* Kohlensäure und 0·1337 *g* Wasser.
II. 0·2080 *g* Substanz geben Essigsäure, welche 49·12 cm^3 $^1/_{25}$ norm. Kalilauge neutralisirten, entsprechend 0·0844864 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	59·15	—	59·44
H	6·82	—	6·50
CH_3CO	—	40·61	39·93

Durch die mitgetheilten Untersuchungsresultate erhalten die in der Einleitung gegebenen Betrachtungen ihre Begründung.

Durch die folgende Zusammenstellung sollen die Verschiedenheiten in den Eigenschaften und dem Verhalten der beiden Diäthoxychinonmonoxime besonders hervorgehoben werden.

	3, 5-Diäthoxy-*o*-Chinon-2-Monoxim	3, 5-Diäthoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim
Farbe	rothe Krystallblättchen	hellgelb gefärbte kleine Nadeln
Löslichkeit	in Äther leicht löslich	in Äther nahezu unlöslich
Schmelzpunkt	117° C.	195° C.
Farbe des Kalisalzes	grün	violett
Farbe des Silbersalzes	braunroth	grün
Gibt bei Behandlung mit Kali und Jodäthyl	3, 5-Diäthoxy-*o*-Chinon-2-Monoximäther	3, 5-Diäthoxy-*p*-Chinon-4-Monoximäther
Farbe und Krystallform	zinnoberrothe trikline Tafeln	gelbe feine Nadeln
Schmelzpunkt	92° C.	118° C.
Durch Zinnchlorür entsteht das Chlorhydrat des	3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol	3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenol
Krystallwassergehalt	krystallisirt ohne Wasser	krystallisirt mit 1 Mol. Wasser
Eisenreaction	dunkelroth	gelb
Schmelzpunkt der Triacetylverbindung	112° C.	83° C.
Gibt bei Behandlung mit Harnstoff	3, 5-Diäthoxy-Carbonyl-2-Amidophenol	2, 6-Diäthoxy-4-Oxy-Phenylharnstoff
Schmelzpunkt	195° C.	201° C.

Zur Aufklärung der Constitution des Moldauer'schen Äthylpyriphlorondiäthyläthers haben wir die Spaltung desselben mit Zinn und Salzsäure, mit Salzsäure allein und die Einwirkung von Natriumamalgam vorgenommen. Letztere Reaction liefert in ziemlich glatter Ausbeute das

Monoacetylderivat des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols,

welchem die Formel

OH

NH.COCH$_3$

AcO OAc

zuzusprechen ist. Die Darstellung führt man am zweckmässigsten folgendermassen aus. Die alkoholische, mit Wasser bis zum Eintreten einer schwachen Trübung verdünnte Lösung behandelt man in mässiger Wärme (60—70°) mit 4procentigem Natriumamalgam, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser keine Abscheidung der ursprünglichen Substanz mehr gab. Die anfänglich farblose Flüssigkeit nimmt allmälig eine röthlichgelbe Farbe an, die zum Schluss in gelbbraun übergeht. In der Regel ist nach circa 60 Stunden die Reaction vollendet; während dieser Zeit wurde die Lösung einigemal mit Schwefelsäure partiell neutralisirt. Schliesslich wird die vom unangegriffenen Amalgam abgegossene Flüssigkeit schwach angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Abdunsten der vereinten, gelblichbraun gefärbten Benzolextracte wird ein dickflüssiges, dunkles Öl erhalten, welches beim Stehen sehr bald krystallinisch erstarrt. Die von der dunklen Lauge durch Absaugen getrennten Krystalle werden mit wenig absolutem Äther gewaschen und dann neuerlich in Benzol gelöst. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung gibt nach dem Abdunsten eines Theiles des Lösungsmittels auf Zusatz von Ligroin nach einiger Zeit eine Abscheidung völlig farbloser Krystallnadeln, die die Flüssigkeit breiig erfüllen. Dieses Product wurde schliesslich nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So dargestellt, bildet die Verbindung ein Aggregat von lockeren, feinen, schwach seidenglänzenden, haarförmigen Nadeln, die den Schmelzpunkt 122·5—123·5° C. (uncorr.) zeigen. Sie ist in Benzol, sowie in Alkohol leicht löslich, schwieriger in Äther und Ligroin; Wasser nimmt sie nur in der Siedehitze in geringen Quantitäten auf und scheidet beim Abkühlen wieder feine Krystallnadeln ab. Die Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Substanz tritt Essigsäureabspaltung ein. Die für die Analyse, Äthoxylbestimmung und Acetylbestimmung im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab Zahlen, welche auf die früher angegebene Formel stimmten.

I. 0·2582 *g* Substanz gaben 0·5701 *g* Kohlensäure und 0·1567 *g* Wasser.

II. 0·2597 *g* Substanz gaben 14·7 cm^3 Stickstoff bei 21° C. und 731·9 *mm* Druck.

III. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·3910 *g* Jodsilber.

IV. 0·3915 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 39 cm^3 $^1/_{25}$ norm. Kalilauge neutralisirten, entsprechend 0·06708 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	60·21	—	—	—	60·25
H	6·74	—	—	—	7·11
N	—	6·19	—	—	5·85
OC_2H_5	—	—	37·89	—	37·65
$CH_3.CO$	—	—	—	17·14	17·99

Ihrer Constitution entsprechend löst sich die Verbindung in verdünnten Alkalien und geht dieselbe auch unter Abspaltung von Wasser in hoher Temperatur in das 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol über. Beim Erhitzen einer Probe mit Essigsäureanhydrid erhielten wir ein Acetylproduct, welches den Schmelzpunkt 110—112° C. (uncorr.) zeigte und demzufolge als Triacetylderivat des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols zu betrachten ist.

In einer für die Constitution des 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenols höchst charakteristischen Weise zerfällt dasselbe bei der

Einwirkung von Salzsäure.

Durch Zusammenbringen der Base mit concentrirter Salzsäure entsteht ein krystallisirtes, durch Wasser in seine Componenten spaltbares Chlorhydrat, welches auch befähigt ist, eine Platindoppelverbindung zu bilden. Verdünnte Salzsäure aber ist in der Kälte ohne Einwirkung und vermag auch nicht die Substanz zu lösen; kocht man durch längere Zeit, so geht das 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol endlich in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich dabei roth und scheidet beim Abkühlen weder die Base, noch ihr Chlorhydrat ab, sondern liefert eine Substanz, welche mit dem salzsauren Salz des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols die grösste Ähnlichkeit zeigt und so wie dieses eine rothe Eisenreaction zeigt. Um bei der Spaltung des Pyriphlorons die Bildung roth gefärbter Zersetzungsproducte zu vermeiden, sind wir in folgender Weise verfahren. 15 *g* der

Base wurden mit 100 cm^3 verdünnter Salzsäure (30 cm^3 gewöhnliche Salzsäure, 70 cm^3 Wasser), welcher $1^1/_2$ *g* Zinnchlorür zugesetzt waren, so lange gekocht, bis die anfangs unter Wasser geschmolzene Substanz vollständig gelöst war. Der Zinnchlorürzusatz ist nothwendig, um einer Oxydation, welche durch den Luftsauerstoff beim längeren Erhitzen bedingt ist, vorzubeugen. Die völlig farblose Lösung wird im Vacuum abdestillirt. Das Destillat haben wir mit Silberoxyd neutralisirt. Das Filtrat vom ausfallenden Silberchlorid liefert beim Concentriren eine reichliche Ausscheidung eines prächtig krystallisirten Silbersalzes, das sich durch eine Silberbestimmung als essigsaures Silber erkennen liess.

0·3667 *g* Substanz gaben 0·2365 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ag	64·49	64·59

Der Destillationsrückstand ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wurde behufs Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelzinn liefert nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum eine völlig weisse Masse, die aus haarfeinen Krystallnadeln bestand. Dieselben geben beim Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser eine Verbindung, die alle Eigenschaften des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenolchlorhydrates zeigt, wie dieses die Neigung besitzt, in wässeriger Lösung sich roth zu färben und bei der Analyse und Äthoxylbestimmung mit demselben völlig übereinstimmende Werthe liefert.

I. 0·2996 *g* Substanz geben 0·5607 *g* Kohlensäure und 0·1851 *g* Wasser.
II. 0·4579 *g* Substanz geben 0·2773 *g* Chlorsilber.
III. 0·2220 *g* Substanz geben 0·4285 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	51·04	—	—	51·39
H	6·86	—	—	6·85
Cl	—	14·98	—	15·20
OC_2H_5	—	—	37·07	38·54

Die Identität dieses Productes mit dem Chlorhydrate des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols liess sich wieder durch die Darstellung des Acetylderivates, welche wir in der mehrfach beschriebenen Weise vornahmen, beweisen. Den Schmelzpunkt der Verbindung fanden wir bei 110—112° und gaben die analytischen Bestimmungen Werthe, die mit den für das Triacetylproduct des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol berechneten in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0·2494 *g* Substanz liefern 0·5409 *g* Kohlensäure und 0·1497 *g* Wasser.
II. 0·2450 *g* Substanz liefern 0·3461 *g* Jodsilber.
III. 0·2971 *g* Substanz liefern Essigsäure, welche 67·58 cm^3 $^1/_{25}$ norm. Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·116238 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	59·14	—	—	59·44
H	6·66	—	—	6·50
OC_2H_5	—	27·13	—	27·86
$CH_3.CO$	—	—	39·12	39·93

Auch beim Behandeln des 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenols mit Zinn und Salzsäure tritt die Bildung von Hydroproducten nicht ein, sondern es wird wie durch Chlorwasserstoffsäure allein die Spaltung in das 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenol und in Essigsäure herbeigeführt.

Beim Anwenden von concentrirter Salzsäure findet ausser dieser Zersetzung auch noch die Abspaltung eines Äthyls statt. Die Lösung der Äthenylverbindung erfolgt ziemlich rasch, und wenn das Erhitzen so lange fortgesetzt wird, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser die ursprüngliche Substanz nicht mehr liefert, so erhält man nach dem Abdestilliren das Reactionsproduct in Form weisser, asbestartiger Nadeln, welche bei der Analyse und Äthoxylbestimmung Werthe lieferten, aus welchen sich die Formel $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)_2NH_2.HCl+H_2O$ ableiten liess.

I. 0·3143 *g* Substanz geben 0·4876 *g* Kohlensäure und 0·1773 *g* Wasser.
II. 0·3102 *g* Substanz geben 0·2013 *g* Chlorsilber.
III. 0·2106 *g* Substanz geben 0·2178 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	42·31	—	—	42·95
H	6·26	—	—	6·26
Cl	—	16·05	—	15·88
OC_2H_5	—	—	19·86	20·13

Die Bildung des Monoacetylderivates des 3, 5-Diäthoxy-2-Amidophenols aus dem 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol, sowie die Spaltung desselben mit Salzsäure liefern den stringenten Beweis für die Richtigkeit der Constitution. Diese ist aber anderseits ein weiterer Beleg für die Orthostellung der NOH-Gruppe im 3, 5-Diäthoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim.

Ausser den beschriebenen Reactionen wurden noch einige Umsetzungen der Äthenylverbindung untersucht, unter anderen auch die

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Lässt man auf 5 *g* 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol, welches in circa 20 cm^3 Phosphoroxychlorid gelöst ist, 5 *g* Phosphorpentachlorid einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün und entfärbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei eine ziemlich lebhafte Salzsäureentwicklung eintritt. Sobald dieselbe ihr Ende erreicht hat, wird das Phosphoroxychlorid und das überschüssige Phosphorpentachlorid im Vacuum abdestillirt, und es bleibt ein krystallinischer, gelblichweiss gefärbter Rückstand, der sich bei dem Drucke von 17·5 *mm* bei 200—210° C., ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren lässt. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man endlich eine bei 201—202° C. (uncorr., Druck 17·5 *mm*) constant siedende, bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Aus absolutem Äther umkrystallisirt, gibt dieses Product ein lockeres Haufwerk von schwach seidenglänzenden Nadeln. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 82—85° C. (uncorr.), sind in Wasser und Alkalien unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung, auf Zusatz von Wasser findet Abscheidung derselben statt.

Für die analytischen Bestimmungen wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure zur Constanz gebracht und ergaben dieselben Zahlen, aus welchen die Formel $C_{12}H_{16}NClO_4$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·2997 *g* Substanz gaben 0·6187 *g* Kohlensäure und 0·1537 *g* Wasser.
II. 0·3228 *g* Substanz gaben 0·1732 *g* Chlorsilber.
III. 0·2155 *g* Substanz gaben 0·3850 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	52·96	—	—	52·65
H	5·69	—	—	5·85
Cl	—	13·27	—	12·95
OC_2H_5	—	—	34·28	32·90

Aus dem Resultate der Äthoxylbestimmung geht hervor, dass in der Verbindung 2 OC_2H_5-Reste vorhanden sind. Weiterhin konnten wir feststellen, dass beim anhaltenden Erhitzen des Chlorproductes mit Salzsäure oder Zinn und Salzsäure Abspaltung von Essigsäure erfolgt. Trotz dieser Ergebnisse sind wir nicht in der Lage angeben zu können, ob der Eintritt des Chlors im Benzolrest oder in der Seitenkette erfolgt war und behalten uns vor, hierüber Mittheilung zu machen.

Die Entstehung dieser Verbindung dürfte in der Weise zu Stande kommen, dass ein durch Anlagerung von Cl_2 an das 3, 5-Diäthoxy-Äthenyl-2-Amidophenol entstandenes Zwischenproduct sich in einer späteren Phase mit der Phosphorsäure, die im Phosphoroxychlorid wahrscheinlich enthalten war, unter Salzsäureabspaltung in das Chlorproduct umwandelt, welches um Cl und OH mehr enthält als die Äthenylverbindung.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit, mit der er die in dieser Arbeit angeführten Messungen vorzunehmen die Güte hatte, unseren Dank auszusprechen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. VII. HEFT.

JAHRGANG 1897. — JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1897.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 7. Heftes Juli 1897 des CVI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 40 kr. = 2 Mk. 80 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XVII. SITZUNG VOM 1. JULI 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte: 106. Bd., Abth. I, Heft I—III (Jänner bis März 1897) und Abth. III, Heft I—IV (Jänner—April 1896).

Herr Dr. A. Pelikan in Wien dankt für die ihm zum Abschlusse seiner Studien über die Schalsteine bewilligte Subvention.

Herr Dr. K. Brunner v. Wattenwyl, k. k. Ministerialrath i. P. in Wien, übermittelt die Pflichtexemplare seines mit Unterstützung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften (aus dem Legate Wedl) herausgegebenen Werkes, betitelt: »Betrachtungen über die Farbenpracht der Insecten«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von Max Bamberger und Anton Landsiedl: »Zur Kenntniss der Überwallungsharze« (III. Abhandlung).

Ferner übersendet Herr Hofrath Bauer eine Arbeit aus dem Laboratorium für analytische Chemie an dieser Hochschule von Dr. Hans Meyer, betitelt: »Über das Cantharidin«.

Herr Julius Kammer in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie«.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Friedrich Siebenrock, Custos-Adjuncten am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Das Kopfskelet der Schildkröten«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

1. »Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff«, von J. Herzig und H. Meyer.
2. »Über Nitrosoproducte der Monoäther des Brenzcatechins«, von A. Pfob.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Prof. Dr. G. Jaumann: »Über die Interferenz und die elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen«.

Ferner überreicht Herr Hofrath v. Lang eine Abhandlung von Dr. Josef Tuma, Privatdocent und Assistent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Eine Quecksilberluftpumpe«.

Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff

von

J. Herzig und H. Meyer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit haben wir eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkyls am Stickstoff publicirt[1] und weiterhin die Anwendung derselben auf einige noch nicht genügend studirte Körper kennen gelehrt.[2] Eine Reihe interessanter Probleme, welche auf demselben Wege gelöst werden konnten, blieb aber vorläufig noch zurückgestellt. Ausserdem waren noch einige rein praktische, auf die Bestimmung selbst bezügliche Fragen vorerst noch zu erledigen.

Über diese technischen Ergänzungen und weitere Anwendungen wollen wir in Folgendem berichten. Wir verbinden aber mit dieser Publication anderseits auch den Zweck, weitere Kreise der Fachgenossen wiederholt auf diese Methode aufmerksam zu machen, da sie seit unserer letzten Veröffentlichung nur in ganz vereinzelten Fällen[3] in Betracht gezogen wurde, obwohl sich durch ihre Anwendung, wie wir zu zeigen Gelegenheit haben werden, so manche unrichtige Angabe hätte vermeiden lassen.

---

[1] Ber. 27, 319. — Monatshefte für Chemie, 15, 613.

[2] Monatshefte für Chemie, 16, 599.

[3] Kulisch, Monatshefte für Chemie, 17, 306; Micko, Monatshefte für Chemie, 17, 450; Goldschmiedt und Kirpal, Monatshefte für Chemie, 17, 992; Ciamician und Piccini, Ber. 29, 2470; Ciamician und Boeris, Ber. 29, 2474.

Was nun vorerst die praktischen Ergänzungen betrifft, so haben wir bisher immer nur die Jodhydrate oder die freien Basen angewendet. Wie nun die nachfolgenden Versuche gezeigt haben, liefern auch Chlor- und Bromhydrate sowie Nitrate gute, mit den theoretisch berechneten übereinstimmende Zahlen, so dass wir behaupten können, dass die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff bei allen schwefelfreien und nicht explosiven Salzen und Doppelsalzen der Basen vorgenommen werden kann.

Hydrastinin-Chlorhydrat.

0·2638 *g* im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2530 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3	6·66	6·12

Cocaïn-Chlorhydrat.

0·3218 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2222 *g* O—AgJ und 0·2198 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
O—CH_3	4·40	4·42
N—CH_3	4·29	

Cocaïnnitrat.[1]

0·3820 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2485 *g* O—AgJ und 0·2633 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
O—CH_3	4·15	4·09
N—CH_3	4·37	

Zum eigentlichen Thema, der Anwendung unserer Methode auf noch nicht genügend studirte Körper, übergehend, knüpfen wir direct an unsere letzte Publication an, indem wir uns dem Studium der

[1] Es empfiehlt sich in diesem Falle, in den Aufsatz etwas amorphen Phosphor vorzuschlagen.

Gruppe des Pilocarpins

zuwenden.

Entgegen den Beobachtungen von Hardy und Calmels haben wir gezeigt, dass im Pilocarpin nicht drei, sondern nur eine Alkylgruppe nachgewiesen werden kann. Auf eine Kritik der Arbeiten besagter Autoren konnten wir uns nicht einlassen, weil wir nach den vorliegenden Arbeiten nicht in der Lage sind, uns ein Urtheil über die Beweiskraft der Versuche zu bilden. Fast gleichzeitig mit uns hat Knudsen[1] die Frage nach der Constitution des Pilocarpins auf einem ganz anderen Wege aufzurollen versucht und gelangte zu einem Resultate, welches ihn ebenfalls in die Richtigkeit der Formel von Hardy und Calmels Zweifel setzen liess. Anderseits musste auch Knudsen es ablehnen, angesichts der mangelhaften, sehr kurzen Angaben auf eine sachliche Kritik der Hardy'schen Arbeiten einzugehen.

Eine weitere Förderung dieser Frage hätte man von der unterdessen publicirten,[2] von v. d. Moer bewerkstelligten angeblichen Überführung des Cytisins in Pilocarpin erwarten dürfen. Bis zum Momente dieser Publication waren Umstände, die auf einen so nahen Zusammenhang dieser beiden Alkaloide hindeuten würden, nicht bekannt. Inwieweit die Überführung des Cytisins in Pilocarpin experimentell wirklich als erwiesen zu betrachten ist, können wir nach den uns bekannten, von v. d. Moer herrührenden lückenhaften Angaben nicht beurtheilen.

Den Formeln nach musste das Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$ dihydrirtes Oxyderivat des Cytisins $C_{11}H_{14}N_2O$ sein, und als solches wird es auch von v. d. Moer angesprochen. Dies ist nun ganz sicher nicht richtig und entspricht keineswegs den Thatsachen, insofern als das Cytisin gar kein Alkyl am Stickstoff besitzt, während im Pilocarpin, wie bereits öfters erwähnt, sich eine Alkylgruppe nachweisen lässt.

Ein viel sichereres experimentelles Material liegt bezüglich eines zweiten Alkaloids dieser Gruppe, des Pilocarpidins, vor.

[1] Ber. 28, 1762; Ber. pharm. Gesellsch. 1896, 164.

[2] Ber. pharm. Gesellsch. 5, 257.



Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$ kann man als ein Methylderivat des Pilocarpidins $C_{10}H_{14}N_2O$ auffassen, und in der That wollen Hardy und Calmels das Pilocarpin aus Pilocarpidin synthetisch erhalten haben. Dieser synthetische Aufbau ist nachher Harnack und Merck[1] nicht gelungen. Letztere Autoren haben mit Pilocarpidin gearbeitet, welches neben Pilocarpin gewonnen wurde, während es bei Hardy und Calmels nicht unmöglich ist, dass sie zu ihrem Versuche das durch Zersetzung des Pilocarpins erhaltene angebliche Pilocarpidin verwendet haben. Dabei müsste dann aber die Identität dieser beiden Pilocarpidine selbstverständlich sicher festgestellt sein, was nicht der Fall ist.

Dem sei nun wie immer, so hatte dieses Alkaloid für uns ein ganz besonderes Interesse, weil hier eine vollkommen sichere, von Merck[2] experimentell nachgewiesene Bildung von Dimethylamin vorlag. Wir sind der Firma Merck sehr dankbar, dass sie es uns ermöglicht hat, mit reinem, aus dem Golddoppelsalz dargestellten Pilocarpidin die Methylbestimmung zu machen. Unser Resultat war ein rein negatives, so dass also auch nach unseren Bestimmungen das Pilocarpin ein Methylderivat des Pilocarpidins sein könnte. Die negativen synthetischen Versuche von Harnack und Merck sprechen nicht absolut dagegen, da ja hier zwei Stickstoffatome in Betracht zu ziehen wären.

Es ist dies nun der erste Fall, wo unsere Bestimmung mit einer sicher constatirten Abspaltung von Alkylaminen mittelst Kalilauge im Widerspruch steht, und wir wollen die Gelegenheit benützen, um uns über den relativen Werth der beiden Reactionen zur Bestimmung der Constitution basischer Körper ein objectives Urtheil zu bilden.

Unsere Methode betreffend, verweisen wir auf das bis jetzt von uns und anderen Forschern aufgehäufte Beweismaterial.

Die Abspaltung von Alkylaminen mittelst Kali anlangend, wird es sich in jedem speciellen Fall um die genaueren Modali-

[1] Merck, Ber. über das Jahr 1896, 11.

[2] L. c.



täten handeln, unter welchen diese Reaction vor sich geht. Es ist klar, dass eine Abspaltung bei relativ niederer Temperatur und verdünnter Lauge beweisender ist als die z. B. beim Pilocarpidin von Merck beobachtete, welche mit einer Kalilauge von 1 : 1 erst bei einer Temperatur von 200° vor sich ging. Auch wird ein halbwegs quantitativer Verlauf der Abspaltung die Wahrscheinlichkeit des Beweises bedeutend erhöhen. Fasst man die Frage aber ganz allgemein, so muss man sagen, dass wir auf Grund der in der Literatur der Alkaloide vorkommenden Beobachtungen nur mit der grössten Vorsicht berechtigt sind, aus der Thatsache der Abspaltung eines Alkylamins mit Kali auf das Vorhandensein dieser Gruppe im Alkaloid selbst zu schliessen. Fürs erste sind derartige Abspaltungen auch bei Körpern beobachtet worden, die notorisch gar kein Alkyl am Stickstoff besitzen. So hat beispielsweise Oechsner de Koning beim Cinchonin[1] Methylamin nachgewiesen. Weiterhin liegen eine ganze Reihe von sich widersprechenden Beobachtungen verschiedener Autoren vor, die keineswegs auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können. Wir erinnern nur daran, dass beim Pilocarpin selbst Chastaing[2] Methylamin statt Trimethylamin (nach Hardy und Calmels) gefunden hat. Hier mögen auch als Beispiel die widersprechenden Beobachtungen von Skraup und Knorr, die Morphin- und Codeïnderivate betreffend, erwähnt werden. Endlich müssen auch die Fälle in Betracht gezogen werden, in welchen die Autoren bei derselben Substanz die Abspaltung von Mono-Di- und Trimethylamin constatiren konnten.

Wir wollen nur noch zum Schluss einen sehr instructiven, genau studirten Fall erwähnen, welcher das Arekaïn betrifft. Das Arekaïn ist nach der schönen Untersuchung von Jahns[3] im Sinne folgender Formel

```
          CO
        /    \
    CO        CHCH3
     |          |
   H2C          CH2
        \    /
         N.CH3
```

[1] A. ch. [5], 27, 454.

[2] Bull. 37, 522.

[3] Archiv für Pharm. 229, S. 703.

constituirt aufzufassen, und doch liefert dasselbe, mit Wasser auf 240° erhitzt, unter vollständiger Zersetzung Trimethylamin. Jahns erklärt sich diese Bildung in der Art, dass sich der Stickstoff mit der Methylgruppe und den beiden benachbarten Methylengruppen zusammen als Trimethylamin abspaltet. Wie dem nun aber auch immer sein mag, so ist es doch erwiesen, dass das Arekaïn nur eine Methylgruppe am Stickstoff enthält und doch Trimethylamin liefert.[1]

Aus diesen Gründen glauben wir uns im Recht, wenn wir im Falle eines Widerspruches wie beim Pilocarpidin unserer Methode den Vorzug geben und dementsprechend annehmen, dass im Pilocarpidin keine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden ist, während das Pilocarpin eine Methylgruppe enthält.

Morphingruppe.

Schon in unserer ersten Abhandlung haben wir gezeigt, dass das Codeïn eine Methoxyl- und nur eine Methylgruppe am Stickstoff enthält. Wir können heute unsere Beobachtung mit der Bestimmung beim Morphin und Apomorphin ergänzen. In beiden Fällen konnten wir nur eine Methylgruppe nachweisen.

Morphin. hydrojodicum.

0·501 *g* vacuumtrocken gaben 0·231 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3HJ + 3H_2O$
CH_3	2·94	3·21

Apomorphinum hydrochloricum.

0·237 *g* vacuumtrocken gaben 0·1692 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3	4·55	4·94

---

[1] Vergl. auch Blau, Ber. 26, 632.

Bebirin.

Dieses Alkaloid, welches neuerdings von Scholtz[1] untersucht wurde, krystallisirt nur aus methylalkoholischer Lösung, während es sich aus allen anderen Solventien amorph ausscheiden soll. Der letztere Umstand hat uns bewogen, den Körper zu untersuchen, obwohl Scholtz mit Salzsäure im Rohr kein Methoxyl nachweisen konnte. Thatsächlich enthält aber das krystallisirte Bebirin sowohl eine Methoxyl-, als auch eine Methylgruppe. Diese Eigenschaft theilt dasselbe aber allerdings auch mit dem amorphen Alkaloid, bei dessen Bereitung kein Alkohol zur Anwendung kam.

Bebirin, krystallisirt.

I. 0·5560 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·4342 *g* O—AgJ und 0·4236 *g* N—AgJ.

Bebirin, amorph.

II. 0·5042 *g* vacuumtrocken gaben 0·4325 *g* O—AgJ und 0·3448 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3$
	I	II	
$O-CH_3$	4·98	5·46	5·02
$N-CH_3$	4·86	4·36	

Beide Präparate hat uns Herr Dr. Scholtz zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm hiemit unseren verbindlichsten Dank sagen.

Corydalin und Bulbocapnin.

Diese beiden Alkaloide besitzen die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ (Corydalin) und $C_{19}H_{19}NO_4$ (Bulbocapnin). Dobie und Lander[2] haben im Corydalin vier Methoxylgruppen nachgewiesen, während Bulbocapnin nach Freund und Josephi[3] nur eine Methoxylgruppe enthält.

---

[1] Ber. 29, 2054.

[2] Journal chem. Soc. 1892, 244 und 605; Chemik. Zeitung, 1892, 205

[3] Ann. Chem. Pharm. 277, 1.

Mit Recht haben daher die letzteren Autoren die Möglichkeit ins Auge gefasst, dass vielleicht zwischen beiden Alkaloiden Beziehungen bestehen, welche sich in folgender Weise ausdrücken lassen:

$$C_{18}H_{13}N\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\(OH)_3\end{matrix}\right. \qquad C_{18}H_{13}N(H_2)\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\(OCH_3)_3\end{matrix}\right.$$

Bulbocapnin — Corydalin

Es war uns daher sehr angenehm, durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. E. Schmidt in den Stand gesetzt zu werden, diese Alkaloide untersuchen zu können.

Unsere Untersuchung ergab folgendes Resultat:

Corydalin.

I. 0·2710 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·6600 *g* O—AgJ und 0·0200 *g* N—AgJ.

II. 0·1680 *g* gaben 0·3952 *g* O—AgJ und 0·0108 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $4CH_3$
	I	II	
$O—CH_3$	15·56	15·00	16·26
$N—CH_3$	0·47	0·41	—

Bulbocapnin.

I. 0·2470 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·153 *g* O—AgJ und 0·139 *g* N—AgJ.

II. 0·2910 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·192 *g* O—AgJ und 0·140 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
$O—CH_3$	3·96	3·59	4·61
$N—CH_3$	4·29	3·07	—

Wie man sieht, ist die von Freund und Josephi vermuthete Beziehung zwischen Corydalin und Bulbocapnin nicht vorhanden, hingegen stehen unsere Beobachtungen mit der

von E. Schmidt[1] auf Grund der Reaction mit Jod aufgestellten Beziehung zwischen Corydalin und Berberin ganz im Einklang insofern, als auch das Berberin kein Methyl am Stickstoff enthält, wie folgender Versuch zeigt.

0·4500*g* bei 100° getrockneter Substanz aus Carbonat gaben 0·6200*g* O—AgJ und 0·0293*g* N—CH_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
O—CH_3	8·79	$2CH_3$	8·95
N—CH_3	0·42		

Eine Methoxylbestimmung im Berberin liegt schon von Perkin vor. Die negative Methylbestimmung steht in vollem Einklang mit der von diesem Forscher aufgestellten Constitutionsformel dieses Alkaloids.

Scopolamin.

Auch dieses Alkaloid verdanken wir der Güte des Herrn Prof. E. Schmidt. Von diesem Körper war es wahrscheinlich, dass er Methyl am Stickstoff enthält, weil er bei der Zersetzung Oscin liefert und dieses weiterhin sich in Tropinsäure oder Tropidin umwandeln lässt. In der That zeigt unsere Bestimmung unzweideutig die Anwesenheit einer Methylgruppe an.

0·3700*g* lufttrockener Substanz gaben 0·2771*g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$
CH_3	4·77	4·67

Methoxyl war nicht vorhanden.

Chelidonin.

Auch dieses Alkaloid erwies sich als methylhaltig, wie folgende Bestimmung zeigt.

---

[1] Arch. der Pharm. 234, 489—91.

0·5854 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·3147 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5+H_2O$
CH_3	3·43	4·04

Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Abspaltung von Methylamin beim Chelidonin ist bereits beobachtet worden. Für die Überlassung dieses, sowie der bereits erwähnten Präparate sagen wir Herrn Prof. E. Schmidt unseren verbindlichsten Dank.

Morphothebaïnjodmethylat.

Dieser Fall war für uns insofern interessant, als uns Herr Prof. M. Freund selbst geschrieben hat, dass er nicht in der Lage sei, mit den gewöhnlichen Mitteln zu constatiren, ob zwei oder drei Methylgruppen am Stickstoff vorhanden sind. Wir haben die Bestimmung gemacht, und das Resultat derselben ist trotz der hohen Zersetzungstemperatur (280—320°) ein ziemlich eindeutiges, und zwar ganz unabhängig von der Formel des Körpers.

0·3985 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2352 *g* O—AgJ und 0·3889 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden
O—CH_3	3·76
N—CH_3	6·22

Also eine Methoxyl- und zwei Methylgruppen.

Einen zweiten, für die Anwendbarkeit und den Nutzen der Methode klar sprechenden, Fall verdanken wir ebenfalls Herrn Prof. Freund. Es betrifft dies einen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}BrNO_3$, der von Freund durch Einwirkung von Brom auf Thebaïn erhalten wurde und von dem er vermuthet hat, dass die Alkylgruppe am Stickstoff wegoxydirt wurde. Unsere Untersuchung zeigte, dass dies nicht der Fall ist und dass der Körper noch immer eine Methylgruppe am Stickstoff enthält.

0·4375 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2240 *g* O—AgJ und 0·2067 *g* N—AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
O—CH_3	3·26	3·29
N—CH_3	3·01	

Wie uns Prof. Freund mittheilt, hat er unsere Bestimmungen im weiteren Verlauf seiner Studien bestätigt gefunden und haben ihm dieselben sehr werthvolle Anhaltspunkte geliefert.

Stachhydrin.

Von diesem Körper hat Jahns[1] nachgewiesen, dass er mit Alkali Dimethylamin abspaltet. Unsere Bestimmung stimmt damit, wie man sieht, vollkommen überein.

0·2092 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6390 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 2 CH_3
CH_3	19·49	20·98

Eserin.

Ehrenberg[2] hat gezeigt, dass Eserin mit verdünnter Kalilauge quantitativ ein Molekül Methylamin abspaltet. Lässt man die Lauge concentrirter werden, so erhält man weitere Mengen Methylamin. Dieser Versuch kann nach Ehrenberg zu einer vollkommen quantitativen Bestimmung nicht verwendet werden, weil sich zuletzt mit concentrirterem Kali neben Methylamin noch andere basische Zersetzungsproducte verflüchtigen.

Die Gegenwart zweier Alkylgruppen am Stickstoff lässt sich nach unserer Methode leicht und bestimmt nachweisen.

---

[1] Ber. 29, 2065.

[2] Verhandlungen der Gesellsch. Deutscher Naturf. und Ärzte. Nürnberg, 1893.

Eserin.

0·3295 *g* vacuumtrocken gaben 0·4490 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
CH_3......	8·8	$2CH_3$.....	10·9
		$1CH_3$.....	5·4

Salicylsaures Eserin.

I. 0·4105 *g* vacuumtrocken gaben 0·3992 *g* Jodsilber.
II. 0·6458 *g* vacuumtrocken gaben 0·6050 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II		
CH_3.......	6·25	6·0	$2CH_3$......	7·26
			$1CH_3$......	3·63

Bei diesem interessanten Alkaloid lassen sich aber noch eine ganze Reihe von Problemen mit Hilfe der Alkylbestimmung lösen.

Auch unabhängig von der Methode haben wir einige Beobachtungen gemacht, die wir weiter zu verfolgen gedenken. Wir behalten uns demgemäss vor, auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen.

Zum Schlusse möchten wir einen Gegenstand berühren, der möglicherweise zu Widersprüchen oder besser gesagt zu Missverständnissen Veranlassung geben könnte. Schon in unserer ersten Arbeit über die Methode haben wir als Beleg das Methyl im Dihydrotrimethylchinolin bestimmt und dabei gefunden, dass man mit Jodammonium einen beträchtlichen, nicht ganz erklärlichen Mehrgehalt an Methyl nachweisen kann.

Wir haben daher hervorgehoben, dass die richtigen Zahlen ohne Zusatz von Jodammonium erhalten wurden.

Die Erklärung für diese Erscheinung ist durch die Beobachtung von Ciamician gegeben, dass sich das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup\;\diagdown CH \\ \| \\ \diagdown\;\diagup CH \\ N.CH_3.HJ \end{array}\right.$$

beim Erhitzen in Trimethylindol

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} C.CH_3 \\ \diagup\;\diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad CCH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ NCH_3 \end{array}\right.$$

umwandelt. In der That erreicht man nach unseren Erfahrungen bei richtigem Vorgehen bei der Bestimmung des Alkyls Werthe, welche mit dem theoretisch für zwei Gruppen berechneten nahezu übereinstimmen. Derartige Bestimmungen liegen übrigens auch von Ciamician und Boeris[1] vor. Wir sind nach dem vorliegenden Beweismaterial absolut berechtigt, anzunehmen, dass das erste im Dihydrotrimethylchinolin sich abspaltende Alkyl das am Stickstoff haftende ist. Durch eine moleculare Umlagerung entsteht dann das Trimethylindol, welches weiterhin sein am Stickstoff hängendes Alkyl abgibt. Ciamician und Boeris[2] geben eine andere Erklärung für diese Reaction, bemerken aber selbst, dass der Vorgang auch in anderer Weise erklärt werden könnte. Beweise für ihre Erklärungsweise sind nicht beigebracht worden. Ihre Deutung, welche sie folgendermassen formulirt haben:

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ CH \\ \| \\ CH \\ NCH_3.HJ \end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ C-CH_3 \\ \diagdown \\ NCH_3J \end{array}\right. \longrightarrow C_6H_5\left\langle \begin{array}{c} C(CH_3) \\ \| \\ C(CH_3) \\ NCH_3 \end{array}\right.$$

ist für uns deshalb unannehmbar, weil nach dem bis jetzt von uns und anderen Autoren beigebrachten Beweismaterial eine am Stickstoff haftende, nicht abspaltbare Alkylgruppe in einem Jodhydrat ein Novum wäre, welches wir nur dann concediren könnten, wenn eine erdrückende Zahl exacter, einwurfsfreier

[1] Ber. 29, 2470.

[2] L. c.

Beweise dafür sprechen würde. Dies ist hier so wenig der Fall, dass sogar die Autoren selbst die Möglichkeit einer anderen Erklärungsweise zugeben.

Es liegt also hier nach unserer Ansicht nur insofern ein anormaler Fall vor, als während der Bestimmung durch moleculare Umlagerung eine neue am Stickstoff haftende Methylgruppe entsteht, die dann beim weiteren Verlaufe der Operation neuerdings als Jodmethyl abgespalten werden muss.

Wir sehen also, dass auch bei unserer Methode eine Möglichkeit denkbar ist, bei welcher die Bestimmung mehr Gruppen anzeigt, als im Körper präformirt waren. Zum Glück scheinen Fälle wie beim Dihydromethylchinolin sehr selten zu sein, und ausserdem bewegen sich alle Differenzen zwischen unseren Beobachtungen und denen anderer Autoren immer auf der Minusseite. Wir haben bisher immer nur weniger Gruppen gefunden, als durch die anderen Reactionen indicirt werden. Diese eine Anormalität tangirt also die Beweiskraft unserer Analysen beim Pilocarpin, Pilocarpidin, Cytisin u. s. w. nicht im geringsten.

Selbstverständlich wird aber bei Körpern, die eine ähnliche Umlagerung erleiden könnten, eine gewisse Vorsicht geboten sein, aber immer nur in dem Sinne, dass möglicherweise die Methode in einem solchen Falle mehr Methylgruppen anzeigen könnte, als präformirt waren.

Über das Cantharidin

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

In einer früheren Mittheilung[1] habe ich auf die Beziehungen zwischen dem Anemonin $C_{10}H_8O_4$ und dem um vier Wasserstoffe reicheren Cantharidin hingewiesen und die Vermuthung ausgesprochen, dass die Pflasterkäfer ihr Gift als Anemonin aus den Ranunculaceenarten resorbiren, um dasselbe zu Cantharidin reducirt wieder von sich zu geben.

Im weiteren Verfolge meiner Studien über diesen Gegenstand sah ich mich in die Nothwendigkeit versetzt, die über das Cantharidin vorliegenden Literaturangaben einer experimentellen Überprüfung zu unterziehen.

Hierbei bin ich nun im Wesentlichen zu anderen Anschauungen über die Constitution dieses Körpers gelangt, als jenen, welche sich in den von Homolka, Anderlini und Spiegel vorgeschlagenen Formelbildern aussprechen. Wenn nun auch meine Untersuchungen, zumal die Isomeren unserer interessanten Substanz und deren Derivate betreffend, noch nicht zu völligem Abschlusse gelangt sind, so will ich doch schon jetzt das bisher Gewonnene vorbringen, weil die Schwierigkeit der Materialbeschaffung und die Sprödigkeit des Stoffes nur schrittweises Vordringen in der Erkenntniss gestatten, daher ich mir die Bearbeitung dieses Themas noch für einige Zeit vorbehalten möchte.

[1] Über Anemonin, Mon. *17*, 283.

Die classischen Arbeiten Piccard's[1] haben die empirische Formel und die Moleculargrösse des Cantharidins ($C_{10}H_{12}O_4$) kennen gelehrt. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid liefert dasselbe glatt Orthoxylol, beim Destilliren mit Natronkalk in der Hauptsache, neben Orthoxylol, Cantharen.

Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure führt zur Umlagerung in ein Isomeres, die Cantharsäure, welche noch leichter die oben angeführten Zersetzungen erleidet. Beide Substanzen werden auch schon durch Wasser unter Druck bei 300° in Kohlensäure und Cantharen gespalten.

Das Cantharen konnte Piccard durch Oxydation in Orthotoluylsäure und weiterhin in Orthophtalsäure überführen und durch seine Eigenschaften als Orthodihydroxylol charakterisiren.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass dem Cantharidin ein hydrirter Benzolkern mit Orthosubstituenten zu Grunde liegt.

Mit der Rolle der Sauerstoffatome im Moleküle unserer Substanz haben sich Homolka, Anderlini und Spiegel beschäftigt.

Homolka[2] erklärt das Cantharidin für das Anhydrid einer nicht isolirbaren Dicarbonsäure, der Cantharidinsäure $C_8H_{12}O(COOH)_2$, deren Silbersalz $Ag_2C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$ er analysirte und in einen Methylester $C_8H_{12}O(COOCH_3)_2$ vom Schmelzpunkte 91° verwandeln konnte.

Das vierte Sauerstoffatom fühlte er sich berechtigt, als einer Ketongruppe inhärent anzunehmen, nachdem es ihm gelungen war, das Cantharidin wie die Cantharsäure unter Wasseraustritt mit Hydroxylamin zu condensiren.

Anderlini[3] und Spiegel[4] haben danach ausführlich die analogen Phenylhydrazinverbindungen beschrieben.

Cantharsäure wird durch Dimethylanilin unter Vermittlung von Chlorzink zur Leukobasis eines grünen Farbstoffes condensirt.

---

[1] B. 10, 1504; B. 11, 2122; B. 12, 577; B. 19, 1404.

[2] B. 19, 1082.

[3] B. 23, 485; Gazz. ch. it., 19, 455; Gazz. ch. it., 23, [1], 123.

[4] B. 25, 1468; 2956; B. 26, 140.

Homolka, welcher diese Reaction als für α-Ketonsäuren charakteristisch aufgefunden hatte,[1] deducirt daraus für die beiden Isomeren das Vorliegen der Gruppe

—CO.COOH.

Aus der Passivität des Cantharidins gegen rauchende Salpetersäure schliesst dann weiter Spiegel auf das Vorhandensein eines vollständig hydrirten Kernes und stellt die gegenwärtig geltende Constitutionsformel:

```
            CH2
       CH2 /   \ CH—CH2—CO \
           |   |             > O
       CH2 \   / CH—CO—CO  /
            CH2
```

für das Cantharidin auf.

Was nun zunächst das Vorliegen eines vollkommen hydrirten Kernes anbelangt, so erscheint dasselbe — ausser durch die Versuche Spiegel's — namentlich dadurch sichergestellt, dass sich die Substanz, selbst beim Kochen, gegen Soda-Permanganatlösung beständig erweist.

In diesen Kern müssen in Orthostellung zwei Seitenketten eingreifen, welche bei der Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure den Rest glatt in Orthodihydroxylol, oder ein Isomeres desselben verwandeln, welches bei der Oxydation Orthotoluylsäure liefern kann, nach einer der Typen:

```
  /\—CH3        /\—CH2        /|\—CH3
 |  |          |  | |        |CH2|
  \/—CH3        \/—CH2        \/
    I.            II.           III.
```

Schon dieser ersten Forderung dürfte die Formel von Spiegel nicht genügen.

Aber auch gegen alle anderen Postulate dieses Configurationsbildes: die Anhydrid- und Ketonnatur des Cantharidins haben sich gewichtige Bedenken erhoben, wie aus den nachstehend beschriebenen Versuchen zu ersehen ist.

---

[1] B. 18, 987.

Einwirkung von Kali auf das Cantharidin.

Was die von allen Autoren übereinstimmend gemachte Annahme anbelangt, dass das Cantharidin als Anhydrid einer Dicarbonsäure anzusprechen sei, so basirt dieselbe auf der Beobachtung, dass sich die Substanz mit ausgesprochener Langsamkeit in kochendem Alkali löst und unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff Salze einer zweibasischen Säure, der Cantharidinsäure, liefert, welch letztere indess bei allen Versuchen zu ihrer Isolirung wieder in das Anhydrid übergeht. Wenn diese Auffassung richtig wäre, so böte das Cantharidin das einzige Beispiel einer gesättigten Dicarbonsäure, deren Hydratform nicht existenzfähig wäre. Eine derartige Beständigkeit des Anhydridringes ist ja überhaupt nur sehr selten, und anscheinend nur bei Säuren vom Typus:

$$\begin{array}{l} -C-CO\diagdown \\ \quad \| \qquad\quad\; \rangle O \\ -C-CO\diagup \end{array}$$

beobachtet worden, wie beispielsweise der Pyrocinchonsäure und der Xeronsäure.

Zur Entscheidung dieser Frage führt nun folgender, einfacher Weg.

Die Schwerlöslichkeit des Cantharidins ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass es von der wässerigen Lauge nicht benetzt wird.

Übergiesst man daher feingeriebenes Cantharidin mit Alkohol und fügt nun Lauge zu, so wird die Substanz schon in der Kälte leicht in Lösung gebracht.

Verwendet man dazu sorgfältig neutralisirten Methylalkohol, so wird beim Titriren, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, genau die einem Wasserstoffatom entsprechende Kalimenge neutralisirt.

0·4346 *g* aus Xylol krystallisirten und bei 120° getrockneten Cantharidins verbrauchten zur Rothfärbung des Indicators 0·130 *g* KOH. Es wurde $^1/_2$-normale Lauge verwendet.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	28·6	29·1

0·361 *g* im Vacuum sublimirten Cantharidins mit $^1/_{10}$-normaler Natronlauge titrirt neutralisirten 0·0716 *g* NaOH.

0·5798 *g* aus Alkohol gereinigter, bei 110° getrockneter Substanz verbrauchten 0·1141 *g* NaOH ($^1/_{10}$-normale Lauge).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
NaOH	20·4	19·83	19·67

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich für eine einbasische Säure das Moleculargewicht im Mittel mit

$$M = 199$$

während der Formel $C_9H_{11}O_2COOH$

$$M = 196$$

entspricht.

Dass das so nachweisbare typische Wasserstoffatom factisch einer Carboxylgruppe angehört, erscheint im Hinblicke darauf, dass das Cantharidin als vollkommen hydrirte Substanz kein phenolisches Hydroxyl enthalten kann, als zweifellos sichergestellt.

Durch diese Resultate ist also das Vorhandensein einer freien Carboxylgruppe im Cantharidin erwiesen und es erübrigt nur noch, die Functionen der beiden anderen Sauerstoffatome zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurden Versuche angestellt, Alkylgruppen in das Molekül einzuführen.

Esterification des Cantharidins.

Nachdem ein vorläufiger Versuch mit Salzsäure und Alkohol resultatlos geblieben war, wurde die Substanz mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Druck betrug 4—6 Atmosphären. Das Reactionsproduct wurde auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, mit Äther aufgenommen und mit Natriumhyposulfitlösung entfärbt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das bald erstarrte und nach dem Abpressen in wenig Chloroform gelöst wurde.

Nach dem Filtriren von etwas ungelöst zurückbleibendem Cantharidin wurde die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen.

Dimethylcantharidin.

Es schieden sich grosse, farblose, glänzende Krystalle aus, deren Schmelzpunkt 81—82° durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Äther nicht alterirt wurde. Herr Privatdocent Dr. K. Redlich in Leoben hatte die Freundlichkeit, diese Krystalle zu untersuchen, wofür ich ihm meinen besten Dank abstatte.

Die betreffenden Daten lauten:

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0 \cdot 62482 : 1 : 2 \cdot 61226.$$

Beobachtete Formen: *m* (111), *c* (001), *b* (010), *d* (308), *f* (058).

Buchstaben	Indices	Gemessen	Berechnet
$m : m_1$*	$(1\bar{1}1) : (111)$	61° 25'	
$m_1 : m_2$*	$(111) : (\bar{1}11)$	109 38	
$d : d_1$	$(308) : (\bar{3}08)$	113 42	
$d : c$	$(308) : (001)$	56 51	56° 46'
$d_1 : c$	$(\bar{3}08) : (001)$	56 51	
$m_4 : m_5$	$(1\bar{1}\bar{1}) : (11\bar{1})$	61 30	
$b : f$	$(010) : (058)$	13 27	13° 27' 20"
$d : c_1$	$(308) : (00\bar{1})$	123 9	

Die mit * bezeichneten Flächen wurden zur Berechnung der Axenverhältnisse verwendet. Die Krystalle haben dadurch, dass der untere Theil der Pyramide nur rudimentär ausgebildet ist, scheinbar hemimorphe Gestalt. Sie sind wenig verzerrt. Da die Substanz in Wasser unlöslich ist, so bleiben die Signale, welche auf den hell glänzenden Flächen an und für sich gute sind, gleichmässig schön erhalten.

Vollkommene Spaltbarkeit nach (001), unvollkommene nach (010).

Die Ebene der optischen Axen ist parallel (010).

Die erste Mittellinie ist positiv $a = \mathfrak{c}$, $b = \mathfrak{b}$, $c = \mathfrak{a}$.

Der scheinbare Winkel der optischen Axen beträgt 64°.«

Die Ausbeute beträgt 90—93 % an diesem, wie die Analyse erwies, bereits vollkommen reinen Producte.

0·2102 *g*, im Vacuum getrocknet, gaben 0·4576 *g* Kohlensäure und 0·1424 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}(COOCH_3)_2$	Gefunden
C........	59·50	59·37
H........	7·44	7·52

Das Vorhandensein zweier Methoxylgruppen wurde nach Zeisel constatirt.

I. 0·215 *g* gaben 0·4126 *g* Jodsilber.
II. 0·2872 *g* gaben 0·5542 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
$2\,CH_3$....	12·39	12·24	12·31

Die zweite Bestimmung wurde mit einem durch Destillation gereinigten Präparate vorgenommen. Das Dimethylcantharidin lässt sich nämlich bei Atmosphärendruck unzersetzt destilliren, wobei der Siedepunkt selbst bei der Verarbeitung grösserer Substanzmengen constant zwischen 296 und 298° C. (uncorr.) liegt. In der Vorlage erstarrt der Ester sofort zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmelzpunkt 82°.

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Chloroform und Pyridin, ziemlich leicht auch in siedendem Wasser.

Gegen alkoholisches Ammoniak ist der Körper sehr resistent und wird auch bei kurzem Kochen mit verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Concentrirte Salzsäure indess, sowie wässerige oder alkoholische Lauge bewirken leicht vollständige Verseifung.

Cantharidin, mit der für eine Carboxylgruppe berechneten Menge Kali versetzt, gibt bei der Esterification ungefähr gleiche Mengen Dimethylester und Cantharidin, aber keinen Monoester.

Die beschriebenen Ergebnisse der Esterification lassen nun zweierlei Deutung zu.

Während die Anwesenheit einer Carboxylgruppe durch die Titration erwiesen ist, kann das zweite Alkyl entweder auch den Wasserstoff einer COOH-Gruppe vertreten, oder ein alkoholisches Hydroxyl verestern. In letzterem Falle würde das vierte Sauerstoffatom des Cantharidins einer Ketongruppe angehören können, und damit wären Oxim und Hydrazonbildung leicht erklärlich.

Das Vorliegen einer Hydroxylgruppe würde indessen auch bedingen, dass das Cantharidin der Acetylirung zugänglich wäre.

Es gelingt aber weder mittelst der Methode von Liebermann und Hörmann, noch durch Benzoyliren in alkalischer Lösung das entsprechende Acylderivat darzustellen.

Während nun gelegentlich Hydroxylgruppen, namentlich wenn sie sich in Orthostellung zu Carbonyl befinden, nur durch Acetylirung, aber nicht durch Alkylirung nachweisbar sind, ist der umgekehrte Fall unbekannt und erscheint hier umsomehr ausgeschlossen, als die Tendenz zur Bildung eines Diäthers selbst bei Anwendung ungenügender Kalimengen und bei stark wasserhaltiger Lösung vorhanden ist.

Es erübrigt also nur, anzunehmen, dass auch die zweite Methylgruppe des Esters an Carboxyl gebunden ist.

Im Cantharidin selbst müssen sich daher die entsprechenden Sauerstoffatome in Form einer Lactongruppe vorfinden, welche sich im Momente der Esterbildung aufspaltet.

Die hierbei entstehende alkoholische Hydroxylgruppe kann entweder an einem secundären oder tertiären Kohlenstoffatome haften.

In ersterem Falle muss dieselbe unbedingt durch Acylirung nachweisbar sein.

Ich habe daher das Dimethylcantharidin sowohl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetyliren, als auch in Pyridin- oder Natriumacetatlösung zu benzoyliren versucht, indess vergeblich.

Das Hydroxyl des Cantharidindimethylesters muss sich also in einer Bindungsform befinden, wie sie im Amylenhydrat oder Campherpinakon anzunehmen ist, welch beide Substanzen ebenfalls nicht acylirbar sind,[1] oder wie sie im Terebinsäureäther vorliegt, dessen Acetylderivat schon durch feuchte Luft zersetzt wird.

Immerhin sind auch positive Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Hydroxylgruppe vorhanden, so die Thatsache, dass der Ester in Wasser ziemlich leicht löslich ist, während die Stammsubstanz sich als nahezu unlöslich erweist. Weiter unten wird auch von dem Acetylderivat eines Cantharidinabkömmlings zu sprechen sein, dessen Säurerest offenbar den tertiären Hydroxylwasserstoff substituirt.

Das Cantharidin enthält also neben der freien Carboxylgruppe eine Lactongruppe, deren Brückensauerstoff an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Auf Grund dieser These muss natürlich auch das Vorhandensein einer Ketongruppe in unserer Substanz negirt werden.

Dem widerstreiten nun scheinbar die Angaben Homolka's, Anderlini's und Spiegel's, welche durch die typischen Ketonreactionen eine Carboxylgruppe nachgewiesen zu haben glauben.

Was nun zunächst die Beobachtung Homolka's anbelangt, dass sich Cantharsäure mittelst Chlorzink mit Dimethylanilin zu einem grünen Farbstoff condensiren lässt, so berechtigt diese Reaction allein nicht dazu, im Cantharidin eine α-Ketongruppe anzunehmen. Denn abgesehen davon, dass man aus dem Verhalten der Cantharsäure in diesem Falle nicht auf ihr Isomeres schliessen darf, ist diese Condensationserscheinung nicht nur, wie Homolka meinte, bei α-Ketonsäuren beobachtet worden, ist vielmehr vielen Anhydriden, Lactonen und Dicarbonsäuren mit orthoständigen Carboxylgruppen eigenthümlich, wie dem Phtalsäureanhydrid und der Pyrensäure.[2]

[1] Beckmann, Ann., 292, 1.
[2] Bamberger und Philip, B. 19, 1998.



Über die

Einwirkung von Phenylhydrazin

auf das Cantharidin ist viel gearbeitet worden.

Nach Spiegel entstehen dabei drei Körper:

das »Hydrazon« $C_{10}H_{12}O_3N_2HC_6H_5$,
ein »Hydrazonhydrat« $C_9H_{12}O_3C(OH)NHNHC_6H_5$
und endlich das »Hydrazid« $C_8H_{12}O.COOH.CON_2H_2C_6H_5$.

Das »Cantharidinphenylhydrazon« hat auch Anderlini erhalten. Es entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Cantharidin mit der vierfachen Menge Phenylhydrazin und zwei Theilen 50%iger Essigsäure auf 135—140°. Es schmilzt bei 237 bis 238° C. und ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, aus welchem es in 2—3 *mm* langen, farblosen, glänzenden Krystallen erhältlich ist. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser und Alkalien.

In den Mutterlaugen von der »Hydrazon«-Darstellung findet sich das »Hydrazonhydrat«, welches als Hauptproduct entsteht, wenn man 2 Theile Cantharidin mit einer Lösung von 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 4·5 Theilen Natriumacetat in 30 Theilen Wasser eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt. Die Substanz schmilzt bei 194°. Beim Trocknen über 105° geht sie unter Wasserverlust in das »Hydrazon« über.

Das »Cantharidinsäurephenylhydrazid« endlich entsteht beim Stehen der Mischung der Componenten bei Zimmertemperatur. Durch Erwärmen, sowie durch die Einwirkung von Säuren oder Alkalien zerfällt es, wird sogar schon beim Stehen an der Luft zersetzt. Es lässt sich nicht umkrystallisiren und konnte überhaupt nicht rein erhalten werden.

Offenbar ist der Körper als cantharidinsaures Phenylhydrazin aufzufassen.

Wären die Beobachtungen Anderlini's und Spiegel's richtig interpretirt, so müsste wohl auch im Dimethylcantharidin die Ketongruppe noch erhalten sein, dasselbe also unter ähnlichen Bedingungen wie die Stammsubstanz mit der Hydrazinbase reagiren.

Aus dem Ester lässt sich aber auf keinerlei Weise ein Hydrazon gewinnen.

Bei Wasserbadtemperatur erfolgt überhaupt keine Einwirkung, während beim Erhitzen der Substanz mit Phenylhydrazin auf höhere Temperatur Verseifung eintritt, unter Bildung des Anderlini-Spiegel'schen »Hydrazons«.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Gleiche Gewichtstheile der Componenten werden in einem Rundkölbchen eine Stunde lang auf 200—220° erhitzt. Die ursprünglich je nach der Reinheit des angewandten Phenylhydrazins mehr oder weniger gefärbte Schmelze wird dabei zusehends lichter und schliesslich nahezu farblos.

Man lässt erkalten und versetzt mit der fünffachen Menge Äther. Das ausfallende, schwere, weisse Krystallpulver wird abgesaugt und mit Äther und Alkohol gewaschen.

Zur Reinigung wird es zweimal aus Aceton-Methylalkohol umkrystallisirt.

Es besitzt dann den constanten Schmelzpunkt 236—238° und bildet kleine glänzende Krystalle. Eine Methoxylbestimmung lieferte ein absolut negatives Resultat.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2158 *g* bei 120° getrocknet — wobei die Substanz nichts an Gewicht verlor — gaben 0·5304 *g* CO_2 und 0·1224 *g* H_2O.

II. 0·2320 *g* gaben 0·5692 *g* Kohlensäure und 0·1330 *g* H_2O.

III. 0·2522 *g* lieferten 22·6 cm^3 feuchten Stickstoff bei $t = 22°$ und $b = 745$ *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C........	67·13	67·03	66·91	—
H........	6·29	6·30	6·36	—
N........	9·79	—	—	10·0

Die Substanz war nach Schmelzpunkt, Analyse und Löslichkeitsverhältnissen vollkommen identisch mit dem Körper von Anderlini und Spiegel.

Herr Friedrich Focke, dem ich hiefür herzlichst danke, hat überdies meine durch langsames Krystallisirenlassen aus Aceton erhaltenen Krystalle untersucht und vollkommene Über-

einstimmung mit den von G. B. Negri[1] für das Anderlini'sche Product erhaltenen Werthen constatiren können.

Für die Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) und (110) : (130), deren berechnete Werthe 76° 12' und 42° 33' sind, ergaben die Messungen Focke's 75° 20' und 42° 15', während Negri 75° 30' und 43° 2' gefunden hatte.

Für die folgenden Versuche, welche entscheiden sollten, ob der Körper als Hydrazon oder Hydrazid aufzufassen sei, wurden Präparate aus Cantharidin und aus dem Ester parallel verwendet. In concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit einer Spur eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, Chromsäure) versetzt, zeigten die beiden Präparate auch in sehr grosser Verdünnung sehr schön die Bülow'sche Reaction der Säurehydrazide: eine bleibende, dunkel weinrothe Färbung.

Noch entscheidender ist das Verhalten der Substanz gegen Fehling'sche Lösung. Da der Körper in letzterer völlig unlöslich ist und daher nur sehr langsam angegriffen wird, wurde er in alkoholischer Solution untersucht.

Beim Kochen tritt sofort Reduction des Kupfersalzes und Abspaltung von Stickstoff ein. Zur quantitativen Bestimmung des Letzteren ist das Strache'sche Verfahren nicht sonderlich geeignet. Sehr gute Resultate erhält man hingegen auf folgende Weise:

In einem Kolben von $^1/_2$ *l* Inhalt wird eine Mischung von 100 cm^3 Fehling'scher Lösung und 150 cm^3 Alkohol zum Sieden erhitzt. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, gibt man noch einige Porzellanschrote in das Siedegefäss.

Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen einerseits mit einem schräg gestellten Kühler luftdicht verbunden, während die zweite Bohrung in einem oben offenen Substanzröhrchen das feingepulverte Untersuchungsobject trägt. Über dem Röhrchen steckt in der Bohrung ein Glasstab von gleichem Kaliber.

Wenn sich im Kühlrohr ein constanter Siedering gebildet hat, verbindet man das Kühlerende mit einem verticalstehenden, unten umgebogenen Glasrohre, dessen kurzer Schenkel unter Wasser mündet.

[1] Acad. dei Lincei Rend. [4], 6*a*, 215.

Sobald keine Luftblasen mehr ausgetrieben werden, wird ein mit Wasser gefülltes Messrohr übergestülpt.

Nun drückt man den Glasstab so weit im Stopfen herab, dass das Substanzröhrchen herabfällt. Die Reaction beginnt sofort, und nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_3N_2HC_6H_5+O = C_{10}H_{12}O_4+N_2+C_6H_6$$

wird sämmtlicher Stickstoff ausgetrieben und verdrängt in der Messröhre das gleiche Volumen Wasser.

Nach kurzem Kochen ist die Bestimmung zu Ende.

0·4210 *g* eines Präparates aus Cantharidin gaben 39·9 cm^3 Stickstoff bei 21° C. und $b = 740$ *mm*.

0·4030 *g* einer aus Dimethylcantharidin dargestellten Probe lieferten 35·8 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und $b = 742$ *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
N........	9·79	10·5	9·9

Demnach ist das »Hydrazon« von Anderlini und Spiegel in Wahrheit ein Hydrazid.

Die grosse Beständigkeit der Substanz gegen Alkalien und Säuren findet ihr Analogon im Verhalten anderer Hydrazide von Oxysäuren, wie der Phenylglycolsäure und der α-Oxyisobuttersäure. Die nähere Constitutionsbestimmung des Hydrazids gelingt auf Grund folgender Betrachtungen.

Zunächst sind folgende vier Configurationsmöglichkeiten vorhanden:

I. $\left\{\begin{array}{l} COOH \\ C_+ \\ CO \end{array}\right. \!\!\Big\rangle NNHC_6H_5$ (C₊ und CO an NNHC₆H₅)

II. $\left\{\begin{array}{l} COOH \\ C_+ \\ C \end{array}\right.$ (C₊ und C an O; C an NNHC₆H₆) O, $NNHC_6H_6$

III. $\left\{\begin{array}{l} CO—NHNHC_6H_5 \\ C_+ \\ CO \end{array}\right. \!\!\Big\rangle O$

IV. $\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_+OH \\ CO \end{array}\right. \!\!\Big\rangle NNHC_6H_5,$

wobei unter C_+ ein tertiäres Kohlenstoffatom verstanden werden soll.

Die beiden ersten Formeln sind auszuschliessen, weil die in Alkohol gelöste Substanz nach dem Versetzen mit Phenolphtaleïn schon durch den ersten Tropfen $^1/_{10}$ normaler Kalilauge Rothfärbung erleidet, sonach kein freies Carboxyl enthalten kann.

Nun liefert das Cantharidin beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° ein Imid, welches nur die Formel:

$$\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_{+}OH \\ CO \end{array}\right\rangle NH$$

besitzen kann, weil es beim Behandeln mit Kali und Jodmethyl in denselben stickstoffalkylirten Körper

$$\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_{+}OH \\ CO \end{array}\right\rangle NCH_3$$

verwandelt wird, welchen man durch Erhitzen von Methylamin mit Cantharidin erhält.

Dasselbe Imid wird nun aber auch erhalten, wenn man das Hydrazid nitrirt und das so erhaltene Product mit salzsaurem Zinnchlorür oder Zinkstaub und Essigsäure reducirt.

$$\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_{+}OH \\ CO \end{array}\right\rangle N- \vdots -NHC_6H_4NO_2 + 8\,H = \left\{\begin{array}{l} CO \\ C_{+}OH \\ CO \end{array}\right\rangle NH +$$

$$+ NH_2C_6H_4NH_2 + 2\,H_2O.$$

Mithin ist das Hydrazid nach der Formel IV constituirt. Das »Hydrazonhydrat« Spiegel's ist als Hydrazid der aufgesprengten Lactongruppe aufzufassen.

Es löst sich leicht unter Salzbildung in Kali auf und wird beim Erhitzen über 105° unter Verlust eines Moleküls Wasser in das normale Hydrazid verwandelt:

$$\left\{\begin{array}{l} CO - \vdots - OH \\ C_{+}OH \quad H \\ CO - N - NHC_6H_5 \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l} CO \\ C_{+}OH \\ CO \end{array}\right\rangle NNHC_6H_5 + H_2O.$$

Während weder das Carboxylhydrazid noch das Hydrazid der Lactongruppe acetylirbar sind, wird aus dem Letzteren durch Brom und siedenden Eisessig ein Dibromdiacetylderivat gebildet.

Unter denselben Umständen liefert das Carboxylhydrazid ausschliesslich den Körper:

$$\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_{+}OH \\ CO \end{array}\right\rangle \underset{\beta}{N}-\underset{\alpha}{N}HC_6H_3Br_2,$$

der α-Wasserstoff des Hydrazins scheint also unter diesen Bedingungen nicht acetylirt zu werden, und das Derivat des Lactonhydrazids ist als

$$\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ C_{+}-OC_2H_3O \\ CO-N-NHC_6H_3Br_2 \\ \quad\;\; \diagdown \\ \qquad C_2H_3O \end{array}\right.$$

aufzufassen.

Cantharidin und Hydroxylamin.

Der letzte Anhaltspunkt endlich für die Annahme eines Ketonwasserstoffs im Cantharidin ist die Darstellbarkeit eines Condensationsproductes mit Hydroxylamin.

Die Substanz ist eine einbasische Säure, und dementsprechend fand Homolka, dass sie ein Silbersalz $C_{10}H_{12}O_4NAg$ und einen Monomethyläther gibt, und versuchte vergeblich, eine Dicarbonsäure derselben darzustellen.

Für ein Cantharidinoxim ist aber Bibasicität ein unabweisliches Postulat.

Es ist daher das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf das Cantharidin als Oximid anzusprechen.

Nun sind zwar im Allgemeinen Lactone nicht zur Oximidbildung befähigt, in Fällen aber, wo die betreffende Substanz noch kalilöslich ist, beziehungsweise Hydroxylgruppen enthält, kann es zur Bildung eines Pseudoxims kommen.

So ist das sogenannte Phenolphtaleïnoxim Friedländer's nach J. Herzig und H. Meyer[1] als ein Oximid

[1] M. 17, 429.

$$\begin{array}{l} C_6H_4OH \quad\ \ C_6H_4OH \\ \qquad\quad \searrow \ \ \swarrow \\ \qquad\qquad C{-}NOH \\ \qquad\quad \swarrow \\ C_6H_4{-}{-}{-}{-}CO \end{array}$$

aufzufassen, welches bei der Reduction ein in Salzsäure unlösliches Imid gibt.

Die Reduction des Cantharidoximids ist mir vorläufig noch nicht gelungen.

Dass Brückensauerstoff mit Hydroxylamin reagiren kann, hat übrigens auch Weil[1] gefunden, welcher zeigte, dass die Farbbase des Malachitgrüns

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}C{-}{-}O \\ \diagup\ \diagdown \quad \diagdown \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \quad C_6H_4{-}NH(CH_3)_2 \end{array}$$

ein Oxim von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}C{-}{-}NOH \\ \diagup\ \diagdown \quad \diagdown \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \quad C_6H_4{-}NH(CH_3)_2 \end{array}$$

zu geben befähigt ist.

Nicht unerwähnt bleibe ferner das seltsame Verhalten des Pulegonoxims bei der Reduction, wobei ein blos um ein Sauerstoffatom ärmerer Körper entsteht, welcher weder ein Platin-, noch Quecksilberdoppelsalz gibt und auch die Carbylamin- und Senfölreaction nicht zeigt.[2]

Es sei hier beiläufig erwähnt, dass das Cantharidin auch mit Ammoniak sehr leicht reagirt. Das Product der Einwirkung bei Wasserbadtemperatur bildet schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 194°. Es ist unzersetzt flüchtig, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und zeigt saure Eigenschaften. Das Studium dieser Reaction ist noch nicht abgeschlossen.

Fassen wir die oben beschriebenen Versuchsergebnisse zusammen, so finden wir Folgendes:

---

[1] B. 28, 207.

[2] Beckmann und Pleissner, Ann., 276, 12.

1. Das Cantharidin bietet die Kriterien einer vollkommen gesättigten Substanz. Conform den Angaben Piccard's und Spiegel's enthält es einen völlig hydrirten Benzolkern mit Orthosubstituenten.

2. Es enthält eine freie Carboxylgruppe und einen Lactonring.

3. Dementsprechend liefert es einen Dimethylester.

4. Das Hydroxyl, welches durch Sprengung der Lactongruppe entsteht, ist an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden.

5. Das Cantharidin enthält keine Ketongruppe, die Derivate mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind als Hydrazide, respective Oximide aufzufassen.

Diese Thatsachen, zusammen mit der Beobachtung Piccard's, dass das Cantharidin durch Kohlensäureabspaltung Orthodihydroxylol liefert, gestatten eine Constitutionsformel für unseren Körper aufzustellen, welche allen bekannten Reactionen desselben Rechnung trägt:

```
            CH
           /  \
    CH2  /      \ C—CH2—COOH
        |        |  \
        |  CH2   |   > O
        |     \  |  /
    CH2  \     \ C—CO
           \   /
            CH2
```

Das Cantharidin erscheint hiernach als β-Lacton und theilt mit den anderen bekannten derartigen Ringkörpern die Eigenthümlichkeit, leicht Kohlensäure abzuspalten.

Die immerhin auffallend grosse Beständigkeit dieses Viererringes erklärt sich daraus, dass die Lactongruppe gleichzeitig an dem Aufbau eines Sechserringes theilnimmt:

```
                C—CH2—COOH
          CH  /  |  \
            /    |    O
          /      |    |
    CH2 / CH2    |    CO
        |     \  |  /
    CH2 |        C
         \     /
           CH2
```

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird das Cantharidin in die isomere einbasische Cantharsäure verwandelt, deren Configuration durch das Schema:

H
C—CH—COOH
CH_2 O
C—CO

auszudrücken sein wird.

Derartige Umlagerungen von Ringsystemen höherer in solche geringerer Spannung sind bekannt. So wird das Jodid des Cycloheptanols $\underbrace{CH_2—(CH_2)_5—CHJ}$ in das dem Heptamethylen isomere Methylhexamethylen übergeführt.

Mit diesen Formeln steht auch in Einklang, dass beim Erhitzen von cantharsaurem Baryum eine Säure C_8H_9COOH gebildet wird, welche nach ihren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen) als α-Hemellithylsäure

CH_3
CH_3
COOH

aufgefasst werden muss.

Die 1, 3-Stellung für das Brückenmethylen endlich ist bedingt durch die von Piccard mit aller Schärfe erwiesene Thatsache, dass die Derivate des Cantharidins ausschliesslich der Orthoreihe angehören.

Ich hoffe, bald weiteres über diesen Gegenstand mittheilen zu können. Vor Allem soll die Configurationsbestimmung der Cantharsäure noch eingehender ausgeführt und ihre anscheinende Constitutionsanalogie mit der Cineolsäure[1] klargestellt werden.

---

[1] cf. Wallach, Ann. 258, 338.

XVIII. SITZUNG VOM 8. JULI 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte: 106. Bd., Abth. II. a, Heft III—IV (März und April 1897).

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über einen Erdbebenregistrator mit elektrisch-photographischer Aufzeichnung des Zeitmomentes des Stosses«.

Das w. M. Prof. Zdenko Hans Skraup in Graz übersendet eine Experimentaluntersuchung: »Über Umlagerungen des Cinchonins«.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet folgende sechs Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Condensationen mit Phenylaceton«, von G. Goldschmiedt und G. Knöpfer.
2. »Über Indolinone« (III. Abhandlung), von Prof. K. Brunner.
3. »Über β-Benzoylisonicotinsäure«, von Moriz Freund.
4. »Über β-Toluylpicolinsäure und β-Tolylpyridylketon«, von Dr. A. Just.
5. »Zur Kenntniss der Hemipinsäure und der isomeren Estersäuren der Papaverinsäure«, von Dr. Alfred Kirpal.
6. »Zur Kenntniss des Pinacolins«, von Dr. C. Pomeranz.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Privatdocenten Dr. A.

Nestler, unter dem Titel: »Die Ausscheidung von Wassertropfen an den Blättern der Malvaceen und anderer Pflanzen«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann übersendet eine Arbeit aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn Ludwig Haber, betitelt: »Beitrag zur Kenntniss einiger seltener Erden«.

Herr Prof. J. Mauthner in Wien übersendet eine im chemischen Laboratorium der allgemeinen Poliklinik in Wien ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Richard Burián, welche betitelt ist: »Über Sitosterin. (Ein Beitrag zur Kenntniss der Phytosterine.)«

Herr k. u. k. Linienschiffs-Fähnrich Theodor Scheimpflug übersendet eine Abhandlung: »Über ein optisches Verfahren zur photogrammetrischen Reconstruction von Karten und Plänen«.

Herr Dr. J. Ritter Lorenz v. Liburnau, k. k. Sectionschef i. R. in Wien, übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Flysch-Algen«.

Das w. M. Herr Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Dr. Adolf Steuer, betitelt: »Vorläufiger Bericht über die pelagische Thierwelt des Rothen Meeres«.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung des cand. med. Friedrich Schenk vor, betitelt: »Studien über die Entwicklung des knöchernen Unterkiefers der Vögel«.

Ferner überreicht das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner eine Arbeit aus dem Embryologischen Institute der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Corti'schen Membran«, von Dr. Hugo Ignaz Czinner und Dr. Victor Hammerschlag.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführte Arbeit: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente«. (IX. Mittheilung.)

Ferner überreicht Herr Prof. Franz Exner eine von Dr. E. Haschek in seinem Institute ausgeführte Arbeit: »Über die galvanische Polarisation in alkoholischen Lösungen«.

Schliesslich überreicht derselbe eine gleichfalls in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn H. Mache, betitelt: »Bestimmung der specifischen Wärme einiger schwer schmelzbarer Metalle«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. S. Fränkel: »Über Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung. I. Über eine neue Methode der Darstellung der Deuteroalbumose«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine von Czernowitz eingesandte Abhandlung der Herren Prof. R. Přibram und C. Glücksman: »Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen«. (II. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende vier Abhandlungen:

1. und 2. »Bestimmung der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten und deren Abhängigkeit von der Temperatur« (1. und 2. Mittheilung), von Prof. Dr. Gustav Jäger und Dr. Stefan Meyer.
3. »Beobachtungen an geschlossenen Clark'schen Normalelementen«, von Theodor Wulf, Assistent am physikalischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck.
4. »Über Rotationen im homogenen elektrischen Felde«, von Dr. Egon Rit. v. Schweidler.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine Mittheilung aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien: »Über die Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden«, von Dr. Rud. Wegscheider.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung aus dem physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien von Dr. Josef Tuma, betitelt: »Ein Phasenmessapparat für Wechselströme«. (Fortsetzung.)

Über die Umlagerung des Cinchonins durch Säuren

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Das Cinchonin ist in neuerer Zeit in eine grosse Zahl isomerer Basen umgewandelt worden. Diese Umlagerungen treten vorzüglich ein, wenn das Alkaloid mit starken Säuren zusammengebracht wird und erfolgen direct oder auch indirect. So ist nach dem Erhitzen von Cinchonin mit starker Salzsäure ein Theil desselben in das isomere Pseudocinchonin und das isomere Isocinchonin übergegangen, so erhält man aus den additionellen Verbindungen, die das Cinchonin mit Salzsäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gibt, nach dem Abspalten des Halogenwasserstoffs neben regenerirtem Cinchonin isomere Alkaloide.

Diese Processe sind noch nicht genau studirt und ist insbesondere eine Erklärung der eintretenden Isomerisirungen nicht gewonnen. Die experimentellen Schwierigkeiten sind ja auch nicht gering, da die neuen Isomeren des Cinchonins von diesem und von einander wenig unterschieden sind und es darum zweifelhaft ist, ob alle beschriebenen wirklich selbständige Individuen vorstellen, und ob anderseits nicht für identisch angesehene Basen wieder auseinander zu halten sein werden.

So erscheint es nothwendig, das Isocinchonin, das G. Pum aus verschiedenen Jodwasserstoff - Additionsproducten des Cinchonins und seiner Isomeren dargestellt hat, neuerdings zu untersuchen, nachdem Hesse ganz zweifellos gemacht hat, dass das Isocinchonin verschiedener Darstellung bei vielen,

sehr ähnlichen Eigenschaften sich doch, z. B. im Drehungsvermögen, unterscheidet, daher eine Zeit lang zwei ganz verschiedene Basen für identisch angesehen worden sind.

Ist auch der chemische Unterschied zwischen dem Cinchonin und seinen Isomeren bisher nicht festgestellt worden, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass er in stereochemischen Differenzen beruhen wird.

Und deshalb liegen Verhältnisse vor, auf welche die bekannte Hypothese von Wislicenus anwendbar ist, welche die Umlagerungen durch die Annahme intermediärer Additionsproducte erklärt.

Es schien mir nicht nur für die in Rede stehenden Reactionen, sondern auch allgemein von Interesse, festzustellen, ob die Theorie von Wislicenus hier gelten könne, und dem zu Folge wurden zunächst die quantitativen Verhältnisse untersucht, über die Mittheilungen bisher nicht vorliegen.

Als genau die von Hesse[1] angegebenen Bedingungen eingehalten wurden, entstanden aus 50 *g* saurem chlorwasserstoffsauren Cinchonin 17 *g* vom sauren salzsauren Hydrochlorcinchonin, es wurden also 31% der in Reaction getretenen Base in die Hydrochlorbase verwandelt.

Bei zwei in grösserem Massstabe durchgeführten Versuchen (je 500 *g* salzsaures Cinchonin) wurden 25, beziehlich 29% Cinchonin in die additionelle Verbindung umgewandelt, der Rest also in die isomeren Basen, Pseudo- und Isocinchonin.

Dieses Procentverhältniss ändert sich nebenbei bemerkt gar nicht, wenn das Erhitzen und Eindampfen der salzsauren Lösung nicht bei 85°, sondern im kochenden Wasserbade erfolgt; dabei wurden 29% umgewandelt.

Wenn das Hydrochlorcinchonin die Zwischenform von Cinchonin einerseits, und Pseudo- beziehlich Isocinchonin andererseits ist, muss es, denselben Bedingungen ausgesetzt, welche bei der gleichzeitigen Entstehung aller der genannten Verbindungen obwalten, sich in dem beobachteten Verhältniss unter Abspaltung von Salzsäure in die Isomeren des Cinchonins umwandeln lassen.

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 276, S. 91.

Diese gleichen Bedingungen sind streng genommen nicht zu erreichen, weil das salzsaure Hydrochlorcinchonin in Salzsäure, wie sie bei seiner Darstellung verwendet worden ist, so schwer löslich ist, dass eine analoge Concentration nicht hergestellt werden kann.

Um aber diesen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde das durch Lösen in kochendem Wasser und Zusatz von Salzsäure umkrystallisirte Salz, und zwar 15 *g* in 160 *g* heissem Wasser gelöst, 200 *g* rauchende Salzsäure zugefügt, und, um der früher obwaltenden Concentration nahe zu kommen, sodann auf 85° gebracht und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Schon während dem Einleiten fiel ein Theil des Salzes aus, und während dem 48stündigen Erhitzen vermehrte sich dieser noch. Beim Eindampfen wurden in zwei aufeinander folgenden Krystallisationen 12·7 *g* des unveränderten Salzes und in der Mutterlauge 0·9 *g* einer in Äther leicht löslichen und 1·2 *g* einer in Äther schwer löslichen Base erhalten, die beide noch Chlor enthielten und nach ihren Reactionen Isocinchonin, beziehlich Pseudocinchonin sein dürften, die mit etwas Hydrochlorcinchonin verunreinigt sind.

Demnach ist das Additionsproduct unter, wenn auch nicht ganz identischen, so doch sehr ähnlichen Bedingungen, bei welchen Cinchonin etwa zu einem Drittel in das Additionsproduct übergeht, und zu zwei Dritteln umgelagert wird, nur zum sehr geringen Theil verändert worden, und darum kann man es als Zwischenform nicht annehmen; die Umlagerung verläuft, zum grossen Theil wenigstens, nicht in Folge vorhergehender Addition, sondern geht mit dieser parallel.

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, ob nun überhaupt ein Zusammenhang zwischen Addition und Umlagerung besteht, wurde die Umlagerung des Cinchotins versucht. Dieses ist dem Cinchonin im chemischen Verhalten äusserst ähnlich und von diesem nur dadurch wesentlich unterschieden, dass es Halogenwasserstoff nicht zu addiren vermag. Bei einer früheren Gelegenheit habe ich auseinandergesetzt, dass im Cinchonin eine Vinylgruppe, im Cinchotin eine Äthylgruppe vorkommt, und dies wahrscheinlich der einzige structuelle Unterschied beider Alkaloide ist.

Versuche, das Cinchotin oder andere »Hydrochinabasen« in ähnlicher Art, wie die bekannteren Chinaalkaloide, umzulagern, scheinen niemals ausgeführt worden sein, nur beim Hydrocinchonidin erwähnt Hesse ohne nähere Angaben kurz, dass dasselbe mit Salzsäure erhitzt kein Chlormethyl abspaltet und sich sichtlich nicht verändert.

Das verwendete Cinchotin ist gelegentlich der Darstellung von Cinchotenin als Nebenproduct gewonnen und durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Verwandlung in das neutrale Sulfat und mehrfaches Umkrystallisiren dieses aus Wasser gereinigt worden.

Zunächst wurde sogenannt neutrales Cinchotinchlorhydrat in dem zehnfachen Gewicht rauchender Salzsäure genau so erhitzt und dann eingedampft, wie es Hesse (siehe oben) für die Umlagerung des Cinchonins beschreibt; derart wurden vier verschiedene Krystallisationen eines in kaltem Alkohol fast unlöslichen sauren Chlorhydrates erhalten, die im Äusseren ganz gleich waren und mit Ammoniak zerlegt Basen abschieden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, ganz dieselbe Form und denselben Schmelzpunkt, wie das Cinchotin zeigten. Sie glichen dem Cinchotin auch darin, dass sie in Alkohol in der Hitze ziemlich schwer löslich sind und aus der gesättigten Lösung beim Erkalten sehr unvollständig in weichen Fäden ausfallen. Weiter unten wird die Identität noch weiter festgestellt.

Da das Cinchonin auch durch Schwefelsäure umgelagert wird, wurde das Cinchotinsulfat einmal in der fünffachen Menge kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst, 40 Stunden sich selbst überlassen und das andere Mal mit der fünffachen Menge 50% Schwefelsäure 8 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Im letzteren Falle wurde das Cinchotin vollständig wieder erhalten, im ersteren aber nur theilweise, der Rest in Form einer Sulfonsäure.

Diese ist von der basischen Verbindung leicht zu trennen, da sie in 50% Alkohol, der stark überschüssiges Ammoniak enthält, sich mit Leichtigkeit auflöst, und beim Eindampfen des Filtrates unter Dissociation des in Lösung befindlichen Ammoniaksalzes sich dann so gut wie vollständig in nadligen Krystallen abscheidet. Etwa drei Fünftel des in Form von

Sulfat derart behandelten Cinchotins gingen in die Sulfonsäure über.

Die Sulfonsäure wird durch Umkrystallisiren aus 50% Weingeist in Form spröder, zu Büscheln vereingter Nadeln erhalten, die in in Wasser schwer, ebenso in Alkohol, am leichtesten in verdünntem Weingeist löslich sind. Beim Erhitzen färbt sie sich von 220° an gelb und schmilzt bei 245—246° unter Gasentwicklung und starker Zersetzung.

Sie krystallisirt wasserfrei.

0·3010 *g* im Vacuum getrocknet gaben mit Ätzkali und Salpeter geschmolzen 0·1969 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2O.SO_3H$	Gefunden
S...........	8·51	8·98

Die durch Ausfällen mit Ammoniak von der Sulfonsäure getrennte Base wurde in das neutrale Sulfat verwandelt und in verschiedenen Fractionen abgeschieden; diese zeigten unter einander und vom Sulfat des Cinchotins in Aussehen und Krystallwassergehalt wesentliche Abweichungen. So enthielt eine Krystallisation von feinen Nadeln 12% Wasser eine andere von schimmernden Blättchen 18·86% andere 8·7 und 11·5%, während der Schmelzpunkt aller Sulfate bei 195° lag, und auch die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Basen in Schmelzpunkt und Ansehen mit dem Cinchotin vollständig übereinstimmten.

Da weiterhin gefunden wurde, dass reines Cinchotinsulfat je nach Umständen, die genau zu unterscheiden nicht gelang, in Nadeln oder Blättchen krystallisirt, und dementsprechend verschiedenen Krystallwassergehalt (24·5 und 14·87%) enthalten kann, schien es wahrscheinlich, dass auch bei den Umlagerungsversuchen nicht umgelagerte Basen, sondern unverändertes Cinchotin vorliegen.

Um hierüber Sicherheit zu erlangen, wurde die Löslichkeit verschiedener Sulfatfractionen mit der des Cinchotinsulfates verglichen und gleichzeitig auch die Löslichkeit von zwei Sulfaten bestimmt, in welche die schwer, beziehungsweise

leicht löslichen Fractionen der Chlorhydrate verwandelt wurden, die von der Einwirkung von Salzsäure auf Cinchotin, wie früher beschrieben, herstammten.

Löslichkeit der Sulfate bei 19·5° nach 48stündigem Stehen im Thermostaten:

Sulfat aus Cinchotin: 14·7719 *g* Lösung hinterlassen 0·3667 *g* Trockensubstanz (105°).

Sulfat aus schwerst löslichem Chlorhydrat: 11·1499 *g* Lösung hinterlassen 0·3003 *g* Trockensubstanz (105°).

Sulfat aus leicht löslichem Chlorhydrat: 9·2143 *g* Lösung hinterlassen 0·2716 *g* Trockensubstanz (105°).

Von der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure: 1. Krystallisation: 8·2754 *g* Lösung hinterlassen 0·1955 *g* Trockensubstanz (105°).

2. Krystallisation: 7·2503 *g* Lösung hinterlassen 0·1772 *g* Trockensubstanz (105°).

Die Löslichkeit der wasserfreien Sulfate berechnet sich für 100 Theile Lösung mit

2·47, 2·47, 2·94, 2·36, 2·44 Theilen,

weicht also von der des Cinchotinsulfates nicht oder nur unerheblich ab.

Weiter wurde von reinem Cinchotin und den Basen aus dem schwerer und leichter löslichen Chlorhydrat, sowie dem leichter löslichen Sulfat das Drehungsvermögen bestimmt. Es wurden je 0·2 *g* in 15 cm^3 einer Mischung von gleichen Volumtheilen absolutem Alkohol und Chloroform gelöst und bei 20° in 10 cm^3-Rohr geprüft.

Reines Cinchotin	Drehung	+2·659°
Base aus schwer löslichem Chlorhydrat ...	»	+2·665
» » leichter löslichem Chlorhydrat ...	»	+2·647
» » leichter löslichem Sulfat	»	+2·654

Endlich wurde die Löslichkeit des Cinchotins und der Base aus leicht löslichem Chlorhydrat in absolutem Alkohol bei 19·5° bestimmt.

Reines Cinchotin .... 100 Alkohol lösen 0·403 *g*
Base aus Chlorhydrat .... » » » 0·390 *g*.

Es kann darum irgend ein Zweifel, dass das Cinchotin unter den beschriebenen Bedingungen, die Cinchonin leicht umlagern, ganz unverändert bleibt, nicht bestehen.

Da nun im Cinchotin die doppelte Bindung fehlt, die im Cinchonin angenommen werden muss, liegt es nahe, die Umlagerung des Cinchonins mit seiner Doppelbildung in Zusammenhang zu bringen und weiters mit der der Maleïnsäure, die ja auch eine Doppelbindung hat, zu vergleichen.

Ich halte dafür, dass die Erklärung, die ich seinerzeit für die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure versucht habe, auch bei den Umwandlungen des Cinchonins gelten dürfte, begnüge mich aber mit diesem Hinweise, weil ich hoffe, in kurzer Zeit mit reichlicherem experimentellen Material auf diese Frage zurückkommen zu können.

Über die Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit[1] habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride ganz überwiegend das stärkere Carboxyl esterificirt wird, beziehungsweise dass α-Estersäuren gebildet werden, wenn man die dort[2] angewendete Bezeichnungsweise beibehält. Den damals gegebenen Belegen für diesen Satz können nunmehr zwei weitere angereiht werden, wie ich im Folgenden darlegen werde.

Gräbe und Leonhardt[3] haben bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Hemimellithsäureanhydrid

$$C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ CO \searrow & \\ \quad\quad O & (2) \\ CO \nearrow & (3) \end{cases}$$

einen Monoester erhalten. Diesem kommt, wie die Verfasser zeigen, die Formel $C_6H_3(COOH)(COOCH_3)(COOH)(1, 2, 3)$ zu; denn er geht mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol nicht in den aus der Säure durch Chlorwasserstoff und Alkohol entstehenden Dimethylester $C_6H_3(COOCH_3)(COOH)(COOCH)_3$

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 144 [1895].

[2] L. c. S. 141; vergl. auch Hoogewerff und van Dorp, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, *15*, 329, Anm. [1896].

[3] Liebig's Ann. der Chemie, *290*, 225—226 [1896].

(1, 2, 3) über, dessen Constitution sichergestellt ist, da durch Kohlensäureabspaltung aus seinem Silbersalz Isophtalsäure erhalten wurde, sondern in den Trimethylester. Es wird also bei der Einwirkung des Methylalkohols auf das Anhydrid nicht das Carboxyl in der Stellung 3, sondern in der Stellung 2 esterificirt. Da letzterem Carboxyl aber zweifellos die höhere Affinitätsconstante zukommt, steht das Resultat in Einklang mit dem von mir aufgestellten Satz.

Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kann auch das Verhalten des Papaverinsäureanhydrids gegen Methylalkohol[1] als Bestätigung dieses Satzes betrachtet werden. Der hiebei entstehenden Estersäure kommt nach Goldschmiedt und Kirpal[2] die Formel

N

$COC_6H_3(OCH_3)_2$

$COOCH_3$

COOH

zu, da die andere mögliche Formel ($N : COOCH_3 = 1:4$) nach der V. Meyer'schen Esterregel der isomeren, aus Papaverinsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhaltenen Estersäure zugeschrieben wird. Mit dem von mir aufgestellten Satz steht das in Übereinstimmung, wenn das in β-Stellung zum Stickstoff befindliche Carboxyl das elektrolytisch dissociirbarere ist. Letzteres ist aber sehr wahrscheinlich, wie aus Folgendem hervorgeht. Die Papaverinsäure ($K = 0 \cdot 9$)[3] ist als α-dimethoxybenzoylirte Cinchomeronsäure ($K = 0 \cdot 21$)[4] aufzufassen. Der verstärkende Einfluss der Dimethoxybenzoylgruppe, welcher die Constante vervierfacht, macht sich aber bei dem in Orthostellung zu dieser Gruppe, beziehungsweise in β-Stellung zum Stickstoff befindlichen Carboxyl stärker geltend als beim *m*-, beziehungsweise γ-ständigen. Denn die aus Papaverinsäure durch Abspaltung des erstgenannten Carboxyls entstehende

[1] Goldschmiedt und Schranzhofer, Monatshefte für Chemie, *13*, 698 [1892].

[2] Monatshefte für Chemie, *17*, 496 [1896].

[3] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 398 [1889].

[4] Ostwald, l. c. S. 389.

Pyropapaverinsäure $C_5H_3N(COC_8H_9O_2)_\alpha(COOH)_\gamma$ hat wahrscheinlich die Constante 0·0015;[1] die zum Carboxyl in *m*-Stellung befindliche Dimethoxybenzoylgruppe erhöht also die Constante der *i*-Nicotinsäure $C_5H_4N(COOH)_\gamma$ ($k = 0\cdot00109$)[2] nur auf das anderthalbfache.

An der eingangs citirten Stelle habe ich es als wahrscheinlich bezeichnet, dass die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Anhydride unsymmetrischer zweibasischer Säuren nicht dieselben Estersäuren liefern werde wie die Einwirkung von Alkoholen, sondern die isomeren; die einzige vorliegende diesbezügliche Beobachtung am Camphersäureanhydrid stand jedoch mit dieser Anschauung nicht im Einklang.[3] Daher habe ich zunächst die Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid untersucht und theile im Folgenden die Ergebnisse mit.

I. Einwirkung von Natriummethylat und Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid in Siedhitze.

0·48 *g* Natrium wurden in 15 *cm*³ mit Kalk entwässertem Methylalkohol aufgelöst und in die Lösung die nach der Gleichung

$$C_{10}H_8O_5 + NaOCH_3 = C_{11}H_{11}O_6Na$$

berechnete Menge Hemipinsäureanhydrid (4·35 *g*) eingetragen. Noch ehe das Anhydrid vollständig in Lösung gegangen war, trat Abscheidung von Kryställchen ein, und nach einer halben Stunde war das Ganze in einen steifen Brei übergegangen. Nun wurde eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, wobei völlige Lösung eintrat, dann am Wasserbade zur Trockene gebracht und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Die

---

[1] Bethmann, Zeitschr. für physik. Chemie, *5*, 420 [1890].

[2] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 387 [1889].

[3] Ob die seither veröffentlichte Beobachtung von Bredt (Liebig's Ann. *292*, 98 [1896], der zufolge Methylalkohol und methylalkoholisches Natriummethylat aus α-Anhydrocamphoronsäurechlorid denselben Diester erzeugen, hier anzureihen ist, ist zweifelhaft, da nur die zur Zersetzung des Chlorids nöthige Natriummenge zur Anwendung kam.

erhaltene neutrale Lösung gab an Äther nur Spuren ab; es war daher keine erhebliche Menge Neutralester gebildet worden. Nun wurde mit Salzsäure angesäuert; ein Theil der organischen Substanz krystallisirte aus, während der Rest durch Ausäthern unter Kochsalzzusatz gewonnen wurde. Durch Umkrystallisiren, wobei Benzol, Äther und Weingeist zur Verwendung kamen, konnten daraus abgeschieden werden: 2·48 *g* reine und 0·01 *g* unreine α-Hemipinmethylestersäure, 0·67 *g* reine und 0·11 *g* unreine β-Estersäure, 0·40 *g* niedrig schmelzende Gemische der Estersäuren ohne erheblichen Hemipinsäuregehalt, 0·38 *g* Hemipinsäure, 0·18 *g* hemipinsäurehaltige Gemische der Estersäuren. Die Hemipinsäure ist jedenfalls theilweise oder gänzlich durch die verseifende Wirkung des Wassers auf die Estersäuren beim Eindampfen der weingeistigen Lösungen entstanden.

Meine früheren Versuche[1] hatten ergeben, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol allein auf Hemipinsäureanhydrid höchstens ganz geringe Mengen β-Estersäure gebildet werden. Bei Mitanwendung von Natriummethylat entstehen dagegen ganz beträchtliche Mengen von β-Estersäure; hiedurch ist das erwartete abweichende Verhalten von Alkoholen und Natriumalkoholaten gegen Säureanhydride nachgewiesen. Immerhin überwiegt aber die Bildung von α-Estersäure; es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob unter anderen Versuchsbedingungen die Bildung von β-Estersäure in stärkerem Masse eintreten würde. Es schien zunächst denkbar, dass bei niedrigerer Temperatur die Gegenwart des Alkohols neben dem Natriummethylat weniger zur Geltung kommen könnte und wurde daher ein diesbezüglicher Versuch ausgeführt.

II. Einwirkung von Natriummethylat und Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid in der Kälte.

In die Lösung von 0·48 *g* Natrium in 15 cm^3 entwässertem Methylalkohol wurden 4·28 *g* Hemipinsäureanhydrid (etwas weniger als die berechnete Menge) eingetragen und öfters geschüttelt. Das Anhydrid löste sich nicht völlig auf. Nach

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 86 [1895].

einer Stunde begann die überstehende Lösung sich zu trüben und gestand dann bald zu einem Krystallbrei. Nun wurde mit Wasser verdünnt, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Die kaum merkbar alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Der geringe Ätherrückstand war syrupös, krystallisirte nach Einsaat einer Spur von neutralem Hemipinsäuremethylester und schmolz dann bei 35—44°. Er darf wohl als unreiner Neutralester angesprochen werden.

Die wässerige Lösung wurde nach dem Ausäthern mit Salzsäure angesäuert, wobei ein fast ausschliesslich aus α-Estersäure bestehender Niederschlag herausfiel. Beim Umkrystallisiren desselben wurde die Beobachtung gemacht, dass die α-Hemipinmethylestersäure geradeso wie die Hemipinpropylestersäuren [1] in zwei physikalisch isomeren Formen existirt. Die bisher beschriebene,[2] bei 121—122° schmelzende Form ist die labile; die stabile schmilzt bei 138°. Näheres darüber werde ich später mittheilen.

Das Filtrat von der Salzsäurefällung wurde unter Kochsalzzusatz mit Äther ziemlich erschöpfend ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus Benzol umkrystallisirt. Er erwies sich hiebei als überwiegend aus β-Estersäure bestehend. Daneben enthielt er geringe Mengen α-Estersäure und etwas Hemipinsäure.

Im Ganzen wurden erhalten: 0·03 *g* Neutralester, 2·01 *g* α-Estersäure, 0·63 *g* reine und 0·11 *g* unreine β-Estersäure, 0·18 *g* Gemische der Estersäuren, 0·33 *g* Gemische der Estersäuren mit wenig Hemipinsäure. (Beim Fällen mit Salzsäure war etwas verschüttet worden. Der Verlust betrifft die Lösung, also die β-Estersäure, jedenfalls in etwas höherem Masse als den darin suspendirten Niederschlag von α-Estersäure.)

Es zeigt sich also, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat und Methylalkohol in der Kälte relativ etwas mehr β-Estersäure erhalten wird als in der Hitze. Das Verhältniss ändert sich noch mehr zu Gunsten der β-Estersäure, wenn Natriummethylat ohne Methylalkohol verwendet wird.

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 118, 121, 128 [1895].

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *3*, 362 [1882].

III. Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserhaltigem Benzol.

0·35 *g* Natrium wurden in 10 *cm*³ absolutem Methylalkohol im Wasserstoffstrom gelöst und der Alkoholüberschuss durch Erhitzen im Ölbade auf 190° entfernt, dann im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Nun wurden 25 *cm*³ wasserhaltiges Benzol und die berechnete Menge (3·16 *g*) Hemipinsäureanhydrid hinzugefügt. Dann wurde eine Stunde mit Rückflusskühler und vorgelegtem Natronkalkrohr am Wasserbade gekocht, über Nacht stehen gelassen, nochmals eine Stunde gekocht, dann heiss filtrirt. Das Ungelöste wurde in kaltem Wasser aufgenommen, worin es sich grösstentheils löste; die Reaction war kaum merkbar alkalisch. Beim Schütteln mit Äther nahm dieser fast nichts auf. Dann wurde angesäuert und unter Kochsalzzusatz ausgeäthert.

Die Benzollösung, welche beim Verdünnen mit Benzol (wie es scheint, in Folge des darin enthaltenen Wassers) eine geringe Abscheidung von wasserlöslichen Natriumsalzen gab, wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Im Benzol blieb fast nichts gelöst. Die kalische Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit jener vereinigt, welche aus der angesäuerten Lösung des in Benzol ungelöst gebliebenen erhalten worden war.

Der Rückstand der vereinigten sauren Ätherausschüttelungen wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Hemipinsäure ungelöst blieb. Aus der Benzollösung krystallisirten zuerst β-Hemipinmethylestersäure, dann Gemische, welche in Wasser gelöst den Bleiniederschlag der Hemipinsäure gaben, aber trotzdem in Benzol völlig löslich waren. Das führte auf die Vermuthung, dass die Gemische noch Hemipinsäureanhydrid enthielten, obwohl ihre Bestandtheile sich bereits in wässeriger Lösung befunden hatten. Ihre benzolische Lösung wurde daher mit Äther verdünnt und mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei wieder fast Alles in die Kalilauge ging. Die aus der Kalilauge durch Ansäuern und Ausäthern wiedergewonnene organische Substanz liess nunmehr beim Auskochen mit Benzol wieder Hemipinsäure ungelöst. Das in Benzol Lösliche wurde

dann aus Wasser umkrystallisirt und dabei α-Estersäure, unreine Hemipinsäure, ferner eine sehr kleine Menge einer in heissem Wasser ungelöst bleibenden, darin schmelzenden Substanz (Neutralester?) abgeschieden.

Im Ganzen wurden erhalten: 0·45 *g* reine und 0·35 *g* unreine (bei 112—115° schmelzende) α-Estersäure, 0·38 *g* reine β-Estersäure, 1·48 *g* reine und 0·37 *g* unreine (erhebliche Mengen von Estersäuren enthaltende) Hemipinsäure.

Bei diesem Versuche bestand die Möglichkeit, dass der Wassergehalt des Benzols zur Bildung einer für den Reactionsverlauf erheblichen Menge von Methylalkohol aus dem Natriummethylat führt. Die Annahme, dass die Bildung der α-Estersäure lediglich auf Rechnung des aus dem Natriummethylat rückgebildeten Alkohols zu setzen sei, erfordert nur die Gegenwart von 0·06 *g* Wasser, welche Menge in dem angewendeten Benzol wohl enthalten sein konnte. Es wurde daher ein weiterer Versuch bei sorgfältigerem Ausschluss von Wasser gemacht.

IV. Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Benzol.

Methylalkohol wurde mit Kalk entwässert und dann einige Zeit mit Aluminiumamalgam digerirt. 8 cm^3 davon wurden durch Glaswolle in einen sorgfältig getrockneten Fractionirkolben hineinfiltrirt, dann darin 0·22 *g* Natrium im Wasserstoffstrom aufgelöst und der Alkoholüberschuss durch Erhitzen auf 190° vertrieben. Als das Natriummethylat im getrockneten Wasserstoffstrom erkaltet war, wurde die berechnete Menge (1·99 *g*) frisch geschmolzenes, im Exsiccator erkaltetes und dann zerriebenes Hemipinsäureanhydrid und 50 cm^3 über Natrium destillirtes Benzol hinzugefügt, unter Vorlage eines Natronkalkrohres 6 Stunden am Wasserbad erhitzt, über Nacht stehen gelassen, nochmals 3 Stunden erhitzt und wieder über Nacht stehen gelassen. Der Inhalt des Kolbens wurde dann unter Zusatz von Äther mit Wasser geschüttelt, wobei der feste Theil theilweise in Lösung ging; die wässerige Lösung reagirte neutral. Dann wurde, um unverändertes Hemipinsäureanhydrid vollständig in Lösung zu bringen, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei denn auch Alles in Lösung ging. Das

Gemisch von Äther und Benzol enthielt nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, deren weingeistige Lösung neutral reagirte (Neutralester?).

Die wässerige und die kalische Lösung wurden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und unter Kochsalzzusatz erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei 0·89 *g* Hemipinsäure (Schmelzpunkt 161—163°) ungelöst blieben. Beim Abdestilliren der Benzollösung krystallisirten zuerst 0·15 *g* β-Estersäure vom Schmelzpunkt 135½—137° aus, später 1·11 *g* Gemische. Diese gaben beim Umkrystallisiren aus Äther zuerst 0·18 *g* ziemlich reine α-Estersäure, dann Gemische; letztere aus Benzol umkrystallisirt, zuerst 0·07 *g* unreine Hemipinsäure, dann 0·22 *g* β-Estersäure, dann 0·22 *g* unreine α-Estersäure, dann ein Gemisch, welches beim Auflösen in Wasser 0·02 *g* eines Öls (Neutralester?) ungelöst liess, dann zunächst α-Estersäure, dann Gemische auskrystallisiren liess. Die Fractionen, welche vorwiegend α-Estersäure enthielten, wurden dann durch Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt; aus den einen Bleiniederschlag gebenden, also Hemipinsäure enthaltenden Fractionen konnten mittelst Benzol noch etwas Hemipinsäure und β-Estersäure gewonnen werden.

Im Ganzen wurden erhalten: 0·34 *g* reine und 0·04 *g* unreine (bei 114—115½° schmelzende) α-Estersäure, 0·40 *g* reine β-Estersäure, 0·02 *g* Neutralester (?), 0·96 *g* reine Hemipinsäure, 0·19 *g* hemipinsäurehaltige Mischfractionen.

Die Annahme, dass die Bildung von α-Estersäure auf Alkoholbildung aus Natriummethylat und Wasser beruhe, würde die Mitwirkung von 0·029 *g* Wasser erfordern.

V. Einwirkung von Natriummethylat auf β-Hemipinmethylestersäure.

Für die Verwerthung der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche war es wünschenswerth, zu erfahren, ob β-Hemipinmethylestersäure (etwa unter Bildung des Neutralesters als Zwischenproduct) durch Natriummethylat in die α-Estersäure umgelagert werden kann. Obwohl dies von vorneherein wenig wahrscheinlich war, wurde doch ein diesbezüglicher Versuch gemacht.

Das aus 0·27 *g* Natrium bereitete alkoholfreie Natriummethylat wurde mit einer Lösung von 2·47 *g* (statt der für gleiche Moleküle berechneten 2·80 *g*) β-Hemipinmethylestersäure in 37 cm^3 Benzol 2 Stunden gekocht, über Nacht stehen gelassen, dann wieder 2 Stunden gekocht. Der Kolbeninhalt wurde hierauf unter Zusatz von Äther zuerst mit Wasser (wobei fast Alles in Lösung ging), dann mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wodurch dem Benzol fast alles darin Gelöste entzogen wurde.

Aus der vereinigten wässerigen und alkalischen Lösung wurde die organische Substanz durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen und dann mit Benzol gekocht. Ungelöst blieben 0·37 *g* Hemipinsäure. Aus der Lösung krystallisirten zuerst 1·40 *g* β-Estersäure. Die hierauf folgenden, an Hemipinsäure reichen, niedrig schmelzenden Fractionen (0·45 *g*) wurden aus Wasser umkrystallisirt, da hiebei eine irgend erhebliche Menge von gebildeter α-Estersäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit der Beobachtung nicht hätte entgehen können. Eine kleine Menge blieb ungelöst, deren weingeistige Lösung neutral reagirte (Neutralester?). Die erste auskrystallisirende Fraction schmolz bei 108—126°, nach abermaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 108—110°. Sie wog dann 0·07 *g*; ihre Lösung gab zwar keinen Bleiniederschlag, wohl aber eine Eisenreaction, welche eher auf Hemipinsäure, als auf α-Estersäure deutete; durch Benzol konnte aus ihr wieder eine Fraction mit Bleiniederschlag gewonnen werden. Die Fraction vom Schmelzpunkte 108—110° kann daher ein Gemisch von β-Estersäure und Hemipinsäure gewesen sein; ob sie ganz geringe Mengen α-Estersäure enthielt, lasse ich dahingestellt.

Jedenfalls hat keine erhebliche Umwandlung von β- in α-Estersäure stattgefunden; die β-Estersäure ist überwiegend unverändert geblieben, theilweise durch den Überschuss des Natriummethylats und während der Aufarbeitung verseift worden.

Besprechung der Versuche.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid.

	Nummer des Versuches			
	I	II	III	IV
Lösungsmittel	Heisser Methylalkohol	Kalter Methylalkohol	Wasserhaltiges Benzol	Wasserfreies Benzol

Für 100 Theile angewandtes Hemipinsäureanhydrid werden erhalten:

	I	II	III	IV
α-Estersäure	57 Theile	47 Theile	25 Theile	19 Theile
β-Estersäure	18 »	17 »	12 »	20 »
Hemipinsäure	9 »	— »	47 »	48 »
Mischfractionen	13 »	12 »	12 »	10 »

Auf 100 Theile gebildeter α-Estersäure kommen Theile gebildeter β-Estersäure:

I	II	III	IV
31	37	$47^1/_2$	105

Die letzte Zeile der Tabelle zeigt deutlich, dass die Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid sich umsomehr von der Einwirkung des Methylalkohols unterscheidet, je sorgfältiger letztere ausgeschlossen wurde. Das geht insbesondere aus dem grossen Unterschiede hervor, der zwischen dem Versuch mit wasserhaltigem und wasserfreiem Benzol besteht. Im ersteren Falle wurde doppelt so viel α-Estersäure als β-Estersäure gebildet, im letzteren ungefähr gleiche Mengen. Insoferne hat sich der aus theoretischen Erwägungen gezogene Schluss, dass Natriummethylat anders wirken sollte als Methylalkohol, bestätigt.

Diese Erwägungen gingen von der Annahme aus, dass das Reactionsproduct durch einfache Anlagerung jener Spaltungsstücke entstehe, welche sich aus den reagirenden Körpern bei ihren gewöhnlichen Reactionen und insbesondere auch bei der elektrolytischen Dissociation bilden, beziehungsweise von der Ostwald'schen[1] Anschauung, dass chemische Reactionen in der Regel zwischen Ionen stattfinden. Als Spaltungsproducte wurden daher für das Natriummethylat Na und OCH_3, dagegen für den Methylalkohol wegen der überwiegenden Analogien der Alkohole mit basischen Körpern OH und CH_3 angenommen

[1] Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II, 788.

Nahm man ferner an, dass das Säureanhydrid bei beiden Reactionen in gleicher Weise aufgespalten wird, so mussten folgende Reactionsgleichungen gelten:

$$X\left\langle\begin{matrix} CO—O— & (\alpha) \\ CO— & (\beta) \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} = X\left\langle\begin{matrix} COOCH_3 & (\alpha) \\ COOH & (\beta) \end{matrix}\right.$$

und

$$X\left\langle\begin{matrix} CO—O— & (\alpha) \\ CO— & (\beta) \end{matrix}\right. + \begin{matrix} Na \\ OCH_3 \end{matrix} = X\left\langle\begin{matrix} COONa & (\alpha) \\ COOCH_3 & (\beta) \end{matrix}\right.$$

Der Umstand, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride ganz überwiegend α-Estersäuren entstehen, bedingte die Annahme der Aufspaltung des Anhydrids in der oben formulirten Weise, wo α das stärkere Carboxyl bedeutet; diese Annahme stand in Übereinstimmung mit den zu Grunde gelegten Anschauungen, da das stärkere Carboxyl bei der elektrolytischen Dissociation die grössere Tendenz zeigt, die Gruppe —CO—O— zu bilden. Wie die zweite Gleichung zeigt, musste bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die Bildung von β-Estersäuren erwartet werden.

Diese Auffassung ist mit meinen Versuchen I—III ohne Zwang vereinbar, da bei ihnen nicht nur Einwirkung von Natriummethylat, sondern auch von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid stattfinden konnte. Denn bei den beiden ersten Versuchen war Methylalkohol zugesetzt worden, beim dritten konnte er sich aus Wasser und Natriummethylat bilden. Ob aber die Bildung von α-Estersäure beim vierten Versuch in gleicher Weise erklärt werden kann, ist zweifelhaft, da dies die Mitwirkung von 0·029 *g* Wasser bedingen würde; die Annahme der Bildung von α- aus β-Estersäure ist durch den Versuch V. ziemlich ausgeschlossen. Demnach ist zwar das verschiedene Verhalten von Methylalkohol und Natriummethylat sichergestellt, aber die Richtigkeit der theoretischen Annahmen, welche dieses Resultat vorhersehen liessen, zweifelhaft.

Dass unter Umständen (z. B. beim Camphersäureanhydrid[1]) die alkoholische Lösung des Natriumalkoholats wie der Alkohol

---

[1] Brühl und Braunschweig, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. *26*. 286 [1893].

allein wirkt, also, wenn auch rascher oder bei niedrigerer Temperatur, α-Estersäuren bildet, kann, wie ich bereits früher[1] als möglich bezeichnet habe, als katalytische Beschleunigung der Reaction des Alkohols durch das Natriummethylat aufgefasst werden. In gleicher Weise wird die Reaction zwischen Alkoholen und Säureanhydriden durch Salzsäure katalytisch beschleunigt. Das ergibt sich aus der Beobachtung von Gräbe und Leonhardt,[2] dass dieselbe Estersäure, welche aus Hemimellithanhydrosäure und Alkohol beim Kochen entsteht, auch bei niederer Temperatur und Gegenwart von Chlorwasserstoff gebildet wird.

Dass auch beim Camphersäureanhydrid die Anwendung von Natriumalkoholaten unter Umständen zur Bildung von β-Estersäuren führt, geht aus einer leider nur ganz kurz mitgetheilten Beobachtung von Tiemann und Krüger[3] hervor. Die betreffende Stelle lautet: »Camphersäureanhydrid darf man an Stelle von Phtalsäureanhydrid bei diesem Verfahren (d. i. die Reinigung von Terpenalkoholen durch Überführung in Estersäuren mittelst ihrer Natriumverbindungen und Verseifung der gereinigten Estersäuren) nicht anwenden, da das erstere unter den angegebenen Bedingungen äusserst schwierig verseifbare Campheredestersäuren liefert. Um zu den verseifbaren Campheredestersäuren zu gelangen, muss man Camphersäureanhydrid mit den betreffenden Alkoholen erhitzen«. Nun sind aber die schwer verseifbaren Campherestersäuren die β-Estersäuren, wie aus den Beobachtungen von Brühl und Braunschweig[4] hervorgeht. Es entstehen daher auch nach den Tiemann-Krüger'schen Versuchen mit Natriumalkoholaten β-Estersäuren, mit Alkoholen α-Estersäuren, was mit den früher entwickelten Anschauungen in Einklang steht.

Somit ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride β-Estersäuren in erheblicher Menge entstehen. Wenn weitere Versuche ergeben sollten, dass

---

1 Monatshefte für Chemie, *16*, 146 [1895].

2 Liebig's Ann. der Chemie, *290*, 225 [1896].

3 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. *29*, 903 [1896].

4 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. *25*, 1802—1810 [1892]; vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 141 [1895].



diese Reaction so geleitet werden kann, dass die β-Estersäuren in ganz überwiegender Menge entstehen und die bei meinen Versuchen eingetretene Bildung erheblicher Mengen von α-Estersäure die Folge einer nebenhergehenden Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid oder irgend einer anderen Nebenreaction ist, so kann die Annahme, dass die Säureanhydride bei der Esterbildung überwiegend als

$$X\left\langle\begin{array}{ll} CO-O- & (\alpha) \\ CO- & (\beta) \end{array}\right.$$

reagiren, beibehalten werden. Sollten aber die Versuche ergeben, dass die Bildung erheblicher Mengen von α-Estersäuren nicht auf derartige Nebenreactionen zurückgeführt werden kann, sondern mit der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride nothwendig verknüpft ist, so müsste diese Annahme eingeschränkt oder fallen gelassen werden. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass sie ohnedies auf die von Hoogewerff und van Dorp[1] untersuchte Bildung von α-Aminsäuren aus Säureanhydriden und Ammoniak oder Aminen nicht anwendbar zu sein scheint.

Auf die Erörterung der von mir bereits früher[2] in Betracht gezogenen Annahme, dass die Aufspaltung der Säureanhydride in saurer und alkalischer Lösung in verschiedener Weise erfolgt, sowie anderer möglicher Annahmen über den Reactionsverlauf will ich derzeit nicht eingehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der von mir aufgestellte Satz, dass die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride überwiegend α-Estersäuren liefert, wird durch das Verhalten der Hemimellithanhydrosäure und des Papaverinsäureanhydrids bestätigt. Die Reaction wird durch Salzsäure und wahrscheinlich auch durch Natriummethylat katalytisch beschleunigt.

---

[1] Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, *14*, 252 [1895], wo auch frühere diesbezügliche Beobachtungen erwähnt sind; ferner van der Meulen, Zur Kenntniss einiger Derivate der Camphersäure und Hemipinsäure, Haag, 1896 (Baseler Dissertation) und Recueil, *15*, 323 [1896].

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 146 [1895].



2. Hemipinsäureanhydrid und Natriummethylat bei Gegenwart von Methylalkohol oder Benzol liefern α- und β-Hemipinmethylestersäure in erheblicher Menge. Die Bildung der β-Estersäure nimmt gegenüber der Bildung von α-Estersäure umsomehr zu, je mehr die Gegenwart von Alkohol und Wasser ausgeschlossen wird.

3. Die β-Estersäuren sind ein normales, bei Vermeidung störender Nebenreactionen in erheblicher Menge auftretendes Product der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride. Ob das Gleiche von den α-Estersäuren gilt, bleibt unentschieden.

4. β-Hemipinmethylestersäure wird durch Natriummethylat nicht in erheblichem Masse in die α-Estersäure umgelagert.

5. α-Hemipinmethylestersäure existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen.

Nachtrag.

Während des Druckes dieser Mittheilung ersehe ich aus einer vorerst nur im Auszug[1] vorliegenden Arbeit von Kirpal, dass die Leitfähigkeiten der Papaverinmethylestersäuren nicht mit der Annahme übereinstimmen, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid das stärkere Carboxyl esterificirt werde. Denn die hiebei entstehende Papaverin-β-Methylestersäure leitet (allerdings nicht erheblich) besser als ihr Isomeres. Das Verhalten der Papaverinsäure kann daher nicht als Beweis für den Satz betrachtet werden, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride das stärkere Carboxyl esterificirt wird.

Als Beweis für die Unrichtigkeit dieses Satzes scheinen mir die Beobachtungen von Kirpal allerdings auch nicht verwerthbar zu sein. Sie machen es nämlich zweifelhaft, ob die beiden Carboxyle der Papaverinsäure in ihrer Stärke erheblich verschieden sind. Für diesen Fall habe ich den Satz nicht als

[1] Anzeiger der Wiener Akad., mathem.-naturw. Classe, 1897, Nr. 18, S. 178.

uneingeschränkt giltig betrachtet.[1] Ob dieser Gesichtspunkt das auffällige Verhalten des Papaverinsäureanhydrids aufzuklären geeignet ist, ist zweifelhaft, da dann die Entstehung beider Estersäuren zu erwarten wäre.

Wahrscheinlicher scheint mir,[2] dass der Satz für Pyridincarbonsäuren und manche andere stickstoffhältige Säuren anders formulirt werden muss, und zwar derart, dass der Einfluss der Constitution des Säuremoleküls bei der Reaction sich in ähnlicher Weise geltend macht, wie gleichartige Constitutionseinflüsse bei den Affinitätsconstanten stickstofffreier Säuren. Die Affinitätsconstanten der Pyridincarbonsäuren zeigen ja so vielfach ein auffälliges Verhalten, dass man wohl einen besonderen Einfluss des Stickstoffes auf die elektrolytische Dissociation (durch Salz- oder Betaïnbildung) annehmen muss, der bei der Esterbildung aus Säureanhydriden nicht in Betracht kommen kann.

[1] Monatshefte, *16*, 141.

[2] Vergl. die Bemerkung über die Verwerthbarkeit der Beobachtung an Cinchomeronsäureanhydrid, Monatshefte, *16*, 144.

Über die Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung.[1]

(I. Mittheilung.)

Über eine neue Methode der Darstellung der Deuteroalbumose

von

Doc. Dr. **Sigmund Fränkel.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Nach der Eintheilung von W. Kühne unterscheiden wir drei Gruppen von Verdauungsproducten der Eiweisskörper. Wenn man die neutrale Lösung des Gesammtverdauungsproductes mit Steinsalz sättigt, so fallen die Protalbumosen aus. Setzt man nun zu dem Filtrate nach Abscheidung der Protalbumosen salzgesättigte Essigsäure hinzu, so gelangt ein Theil der Deuteroalbumose zur Fällung, ein anderer Theil kann nur abgeschieden werden, wenn man die vom Kochsalz befreite Lösung mit Ammonsulfat absättigt. Die in der gesättigten Ammonsulfatlösung zurückbleibenden Körper werden als Pepton bezeichnet.

Die Deuteroalbumose wurde von Kühne[2] als eine Substanz beschrieben, welche durch Steinsalz nicht gefällt wird, deren Lösung sich beim Kochen nicht verändert, durch Salpetersäure weder gefällt, noch getrübt wird.

R. Neumeister[3] verdanken wir den Nachweis, dass die mit Steinsalz und Essigsäure abgeschiedene Deuteroalbumose

---

[1] Mit Unterstützung der k. Akademie in Wien ausgeführt.

[2] Zeitschrift für Biologie, XIX, 26 ff.

[3] Zeitschrift für Biologie, XXIII, 383.

in ihren Eigenschaften identisch ist mit der durch Ammonsulfat gefällten. Er stellte zunächst Deuteroalbumose dar, indem er aus dem neutralisirten Filtrate von der durch Steinsalz und Essigsäure gefällten Deuteroalbumose die grösste Menge des Kochsalzes durch Eindampfen und Auskrystallisiren, dann vollständig durch Dialyse entfernte. Die kochsalzfreie Lösung wurde nun mit Ammonsulfat gesättigt und der erhaltene Niederschlag in Wasser gelöst, bis zum Verschwinden der Sulfatreaction dialysirt, eingedampft und mit Alkohol gefällt.

Später modificirte und vereinfachte R. Neumeister die Methode der Darstellung der Deuteroalbumose, indem er die Protalbumose mit Steinsalz aussalzte und im Filtrate das Kochsalz, wie oben erwähnt, entfernte, nun aber die kochsalzfreie Lösung, statt sie mit Ammonsulfat zu fällen, einfach in starken Alkohol goss, in welchem die Peptone in Lösung blieben, während die Deuteroalbumose ausfiel.

Die mit Ammonsulfat gefällte Deuteroalbumose ist vollständig frei von Protalbumose, während der mit Steinsalz und Essigsäure gefällte Antheil noch etwas Protalbumose enthält. Doch haben sonst die Producte beider Darstellungen identische Eigenschaften. Insbesondere beweist ihre Identität der Umstand, dass, wenn der mit Ammonsulfat (nachdem vorerst die Deuteroalbumose mit Steinsalz und Essigsäure ausgefällt war) abgeschiedene Deuteroalbumose-Antheil in Wasser gelöst wird und man nun wieder Steinsalz und Essigsäure zusetzt, ein Theil der Deuteroalbumose ausfällt, und zwar annähernd die Hälfte, während die andere Hälfte wie früher in Lösung bleibt.

Kupfersulfat trübt selbst concentrirte Lösungen der reinen Deuteroalbumose nicht, während Beimengungen von Protalbumose nach der Angabe von Neumeister noch in 500 Theilen Flüssigkeit als voluminöser Niederschlag, in 1000 Theilen noch als deutliche Trübung sich erkennen lassen. Nur die Deuteroalbumose der Pankreasverdauung (aus Fibrin) soll nach Neumeister,[1] selbst wenn man nur den durch Steinsalz und Essigsäure nicht fällbaren Antheil untersucht, durch viel Kupferlösung Trübung und schliesslich Fällung erfahren.

[1] Zeitschrift für Biologie, XXVI, 345.

Auf der Eigenschaft der Deuteroalbumose, durch Kupfersulfat nicht gefällt zu werden, ist die folgende Methode zur Trennung und Darstellung der Deuteroalbumose basirt. Die grosse Misslichkeit der Entfernung von so grossen Mengen von Kochsalz oder Ammonsulfat, ebenso die Verluste bei der Dialyse liessen es nothwendig erscheinen, sich nach einer Methode umzusehen, welche es ermöglicht, ohne das lästige Aussalzen, auf welchem fast alle Trennungen der Verdauungsproducte bis nun beruhen, Darstellungen sowie Trennungen dieser Substanzen vorzunehmen.

Ich schicke voraus, dass die Versuche mit Peptonpräparaten verschiedener Herkunft vorgenommen wurden, und zwar mit salzfreiem Wittepepton, sowie Albuminpepton und Fleischpepton Finzelberg, ferner mit Pepsin- und Trypsinpeptonen eigener Darstellung. Ein Versuch wurde behufs Gewinnung ganz reiner Deuteroalbumose, auf welche ich in einer späteren Mittheilung noch zurückkommen werde, mit Pepton gemacht, welches aus Hühnereiweiss, das von Ovomukoid und Globulin befreit wurde, mittelst Pepsinsalzsäureverdauung dargestellt war.

Die Peptonlösungen wurden mit verdünntem Kupfersulfat versetzt. Es fiel hiebei ein zähklebiger Niederschlag der Protalbumose heraus, und eine freie Trübung blieb suspendirt, welche sich meist nach mehreren Stunden gut absetzte. Das Kupfer aus dem Filtrate zu entfernen, wurde auf verschiedene Weise versucht. Schwefelwasserstoff ist gänzlich ungeeignet, da es nicht gelingt, das Schwefelkupfer abzufiltriren. Ebenso schlugen die Versuche fehl, das Kupfer mittelst Magnesium abzuscheiden.

Es wurde daher die protalbumosefreie Lösung mit Ferrocyanbarium versetzt. Von diesem Salze löst sich bei 15° nur ein Theil in 1000 Theilen Wasser, während bei 75° ein Theil sich in 100 Theilen löst. Man setzt daher eine heisse Lösung von Ferrocyanbarium zu. Man setzt so lange zu, bis sich in einer angesäuerten und filtrirten Probe nur mehr wenig Kupfer nachweisen lässt. Bevor noch alles Kupfer gefällt ist, säuert man mit Essigsäure an, erwärmt bis die Fällung von Bariumsulfat und Ferrocyankupfer sich gut abfiltriren lässt, filtrirt nun und wäscht den Niederschlag aus. Hierauf setzt man zu der

erwärmten Flüssigkeit tropfenweise so lange von einer kalt bereiteten Ferrocyanbariumlösung hinzu, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Durch Zusatz von essigsaurem Baryt wird nun noch die Schwefelsäure vollständig entfernt. Bei einiger Übung gelingt es leicht, den Punkt zu treffen, wo alles Kupfersulfat ausgefällt wird. Hat man zu viel Ferrocyanbaryum zugesetzt, so gibt man etwas Kupfersulfat hinzu. Die nun so vom Kupfersulfat befreite Lösung wird nun eingeengt, in starken Alkohol gegossen, mit absolutem Alkohol getrocknet und mit Äther gewaschen.

Die so dargestellte Deuteroalbumose gibt mit Kochsalz keine Fällung oder Trübung, mit Kochsalz und Essigsäure hingegen fällt sie zum Theil aus, mit Ammonsulfat gibt die Lösung reichliche Fällung. Mit Essigsäure und Ferrocyankalium gibt sie weder Fällung, noch Trübung, ebensowenig mit Kupfersulfat. Das Präparat ist also frei von Protalbumose.

Meine Versuche zeigten aber auch, dass diese Methode auf die Darstellung von Deuteroalbumose der Trypsinverdauung gut anwendbar ist.

Diese Methode ermöglicht es, auf eine möglichst einfache Weise mit wenig Materialverlust zu einem aschearmen und reinen Deuteroalbumosepräparat zu gelangen.

Condensationen mit Phenylaceton

von

Guido Goldschmiedt, c. M. k. Akad., und **Gustav Knöpfer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Zur Ausführung einer Synthese, über welche wir demnächst berichten zu können hoffen, sollte aus Phenylaceton und Benzaldehyd das bisher nicht bekannte Cinnamenylbenzylketon $C_6H_5—CH_2—CO—CH=CH—C_6H_5$ dargestellt werden. Wir haben hiezu verschiedene Condensationsverfahren in Anwendung gebracht, zunächst das von Schmidt und insbesondere von Claissen mit so schönem Erfolge benützte mit verdünnten Alkalien, dann auch jenes mit Salzsäure und mit Schwefelsäure.

Die Versuche dieser Darstellung waren, abgesehen von dem eigentlichen Zwecke, den wir zunächst im Auge hatten, schon wegen der Structur des Phenylacetons von Interesse. Während bisher bei den Condensationen von Ketonen mit Aldehyden zumeist Aceton und Acetophenon, ferner Acetondicarbonsäureester, Diäthylketon, Desoxybenzoïn, also Substanzen zur Anwendung kamen, in welchen die CO-Gruppe entweder mit zwei CH_3, oder einem CH_3 und einem Phenyl, oder mit zwei CH_3, endlich mit einer CH_2- und einer Phenylgruppe verbunden ist, scheinen Körper von ähnlicher Structur wie das Phenylaceton, in welchem eine Methylen- und eine Methylgruppe an Carbonyl gebunden sind, in dieser Richtung noch gar nicht studirt worden zu sein.

Es ist durch die schönen Untersuchungen von Claissen, Knoevenagel, Klingemann, Petřenko-Kritschenko, Vorländer und Hobohm bekannt, in wie mannigfaltiger Weise

die Reaction verlaufen kann und welchen grossen Einfluss die Structur des angewandten Ketons auf den Gang des Processes ausübt.

Das Phenylaceton haben wir durch trockene Destillation des phenylessigsauren und essigsauren Baryums dargestellt, das Reactionsproduct wurde durch fractionirte Destillation gereinigt; es hatte den richtigen Siedepunkt.

Condensation mit Alkalihydrat.

21·5 *g* des molecularen Gemenges von Phenylaceton und Benzaldehyd wurden in 800 *g* Wasser gegossen und 10 cm^3 KOH (8%) zugesetzt. Die Mischung, welche sich beim Schütteln sofort emulsionirte, wurde in die Nähe eines mit warmen Wasser geheizten Ofens gestellt; nach etwa eintägigem Stehen konnte die Bildung von Krystallen bemerkt werden, welche in einem Öle eingebettet waren; es wurden noch 10 cm^3 KOH und circa 3 *g* Benzaldehyd hinzugefügt und nach mehrtägigem Stehen, als die Krystallausscheidung augenscheinlich vollendet war, die ausgeschiedene Masse von der noch schwach milchig getrübten Flüssigkeit getrennt.

Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol konnte die Reactionsmasse in zwei Körper geschieden werden, von welchen der in grösserer Menge und leichter lösliche bei 71°, der andere bei 153° schmilzt. Bei einer Darstellung wurde auch noch eine bei 175° schmelzende, krystallinische Verbindung isolirt, deren Menge jedoch zur Untersuchung nicht ausreichte.

Die bei 71° schmelzende Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2485 *g* Substanz gaben 0·1406 *g* Wasser und 0·7879 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
C	86·47	86·48
H	6·30	6·30

Das Condensationsproduct hat sich demnach nach der Gleichung $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3+C_6H_5-COH = C_{16}H_{14}O+H_2O$

gebildet, es muss ihm daher eine der nachstehenden Structurformeln zugeschrieben werden, d. h. der Körper ist entweder Cinnamenylbenzylketon:

$$\text{I. } C_6H_5—CH_2—CO—\underset{\underset{\displaystyle CH—C_6H_5,}{\|}}{CH}$$

oder Stilbylmethylketon:

$$\text{II. } C_6H_5—\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5—CH.}{\|}}{C}—CO—CH_3$$

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol etc.

Beim Erhitzen mit Laugen oder Ammoniak scheint sie wieder in ihre Bestandtheile zersetzt zu werden, denn es tritt sehr deutlicher Benzaldehydgeruch auf.

Das neue Keton reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin, wenn die alkoholische Lösung längere Zeit gekocht wird. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich sodann eine flockige Masse ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner, weisser, verfilzter Nadeln erhalten wird.

Die Analyse lieferte die dem zu erwartenden Oxim entsprechenden Zahlen.

I. 0·1882 *g* Substanz gaben 0·1011 *g* Wasser und 0·5565 *g* Kohlensäure.

II. 0·2158 *g* Substanz lieferten 12 cm^3 Stickstoff bei 20° und 748 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$
	I	II	
C	80·64	—	81·01
H	5·97	—	6·33
N	—	5·88	5·90

Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol, in Äther und Benzol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 102—103°. Sie ist in Alkalien und Säuren ganz unlöslich. Nach längerem Kochen mit Acetanhydrid wurde die Substanz

durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die neue Verbindung kein Oxim ist, sondern in ähnlicher Weise wie es von Gattermann und Stockhausen[1] und von Knoevenagel und Klages[2] für andere ungesättigte Ketone festgestellt worden ist, aus primär entstehendem Oxim durch Umlagerung gebildet worden sei.

Es dürfte ihr demnach, wenn dem Keton die Formel I zukommt, die nachstehende Structur entsprechen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-C - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \qquad | \\ \qquad\qquad\quad\;\; N \quad CH-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\; O. \end{array}$$

In analoger Weise würde sich aus Formel II folgende Constitution ableiten lassen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-C-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad \| \\ CH_3-CH \quad N \\ \qquad\quad \diagdown \diagup \\ \qquad\quad\; O. \end{array}$$

Der zweite bei der Condensation mit KOH erhaltene, bei 153° schmelzende Körper wird aus Alkohol in Gestalt schöner glänzender Krystalle erhalten, die in Alkohol, Benzol, Eisessig in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich sind. In Äther ist die Substanz auch in der Wärme schwer löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·2146 *g* Substanz gaben 0·1210 *g* Wasser und 0·6611 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{23}H_{20}O_2$	$C_{25}H_{24}O_2$
C........	84·01	84·14	84·27
H	6·26	6·09	6·74

---

[1] B. d. d. chem. Ges., XXV, 3536.

[2] Liebig's Annalen, 281, 119.

Die in Benzol ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode konnte ebensowenig wie die Analyse eine sichere Entscheidung zwischen den beiden berechneten Formeln gestatten.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht		
					gefunden	berechnet für	
						$C_{23}H_{20}O_2$	$C_{25}H_{24}O_2$
1.	13·580	0·2193	1·6149	0·126	342	328	356
2.	13·580	0·4219	3·1068	0·267	311	—	—

Obwohl Analyse wie Moleculargewichtsbestimmung Zahlen lieferten, welche die Formel $C_{23}H_{20}O_2$ wahrscheinlicher machen als die Formel $C_{25}H_{24}O_2$, so müssen wir doch wegen der geringen Differenzen, welche hiebei in Betracht kommen, die Frage vorläufig noch offen lassen, weil a priori beide Formeln gleich wahrscheinlich erscheinen und die bisher mit der Substanz ausgeführten Versuche eine definitive Lösung der Frage nicht ermöglichten.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_2$ würde nach der Gleichung $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3+2C_6H_5COH = C_{23}H_{20}O_2 + H_2O$ entstanden sein, und die neue Substanz wäre dann Triphenyltetrahydro-γ-Pyron, entsprechend der Structurformel:

```
               O
             /   \
C6H5—CH             CH—C6H5
      |             |
     CH2            CH—C6H5
             \   /
              CO
```

Der Vorgang würde sich demnach in diesem Falle in analoger Weise abgespielt haben wie es von Petřenko-Kritschenko und Stanischowsky[1] bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Acetondicarbonsäureester und Aldehyd oder Benzaldehyd beobachtet worden ist, wobei sich

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XXIX, 995.

Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester, beziehungsweise Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester gebildet hatte.

Desgleichen wurde von Vorländer und Hobohm[1] durch Condensation von Diäthylketon und Benzaldehyd mit Kalilauge Diphenyldimethyltetrahydro-γ-Pyron erhalten.

Käme der neuen Substanz die zweite in Betracht kommende Formel zu, so wäre für sie die Bildungsgleichung:

$$2\,C_6H_5-CH_2-CO-CH_3+C_6H_5COH=C_{25}H_{24}O_2+H_2O$$

massgebend und es wäre ihr eine derjenigen des Benzamarons analoge Structur zuzusprechen,

$$\begin{array}{l} C_6H_6-CH-CO-CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-CO-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_6-CH-CO-C_6H_5 \end{array}$$

Benzamaron,

welches letztere nach Japp und Klingemann[2] aus Desoxybenzoïn $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$, einem dem $C_6H_6-CH_2-CO-CH_3$ Phenylaceton in Bezug auf seine Structur sehr ähnlichen Körper, bei der Condensation mit Benzaldehyd unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge entsteht. Für die grössere Wahrscheinlichkeit der ringförmigen Structur spricht ausser der Analyse auch der Umstand, dass unsere Verbindung beim Kochen mit KOH, wie durch den Geruch festgestellt werden konnte, Benzaldehyd abspaltet, was nach Analogie mit dem Benzamaron von einer Substanz, der die zweite Formel zukommt, nicht zu erwarten wäre.

Condensation mit Salzsäure.

In ein moleculares Gemisch von Phenylaceton und Benzaldehyd wurde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und die roth gewordene, dickflüssige Masse 24 Stunden im verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Das Reactionsproduct war zu einer rothen krystallinischen

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XXIX, 1352.

[2] Ber. d. d. chem. Ges., XXI, 2934.

Masse erstarrt, welche nach längerem Stehen über Kalk im Vacuum zunächst mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so aus 3 *g* des Gemisches 1·7 *g* weisser Krystallnadeln, die nach nochmaliger Krystallisation den sich nicht mehr verändernden Schmelzpunkt 140° zeigten.

Die Analyse zeigt, dass die Bildung eines HCl-Additionsproductes des ungesättigten Ketons $C_{16}H_{14}O$ stattgefunden hat.

I. 0·2181 *g* Substanz gaben 0·1140 *g* Wasser und 0·5911 *g* Kohlensäure.

II. 0·3297 *g* Substanz gaben 0·1832 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}ClO$
C	73·93	74·27
H	5·81	5·80
C	13·74	13·73

Nimmt man, wie es wahrscheinlich ist, mit Klages und Knoevenagel[1] an, dass das Chlor in solchen Condensationsproducten sich an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Zahl negativer Gruppen verbunden ist, so können für die neue Verbindung, je nachdem sie sich von dem Cinnamenylbenzylketon oder dem Stilbylmethylketon ableitet, eine der zwei nachstehenden Structurformeln in Betracht kommen:

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-CO-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Cl-CH-C_6H_5 \end{array}$$

und

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CH-Cl. \end{array}$$

Nach den von den genannten Autoren an dem analog zusammengesetzten Chlorbenzyldesoxybenzoïn

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-C_6H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CH-Cl \end{array}$$

[1] Ber. d. d. chem. Ges., XXVI, 449.

gemachten Erfahrungen war die Hoffnung berechtigt, dass es durch Zersetzung des Körpers in der Hitze gelingen werde Aufschluss über die Structur dieser Substanz zu erhalten. Das vorerwähnte Chlorbenzyldesoxybenzoïn spaltet sich nämlich bei der Destillation in Benzoylchlorid und Stilben. Würde unsere Substanz ein ähnliches Verhalten zeigen, so müsste aus ihr, wenn ihr die Formel I zukommt, Phenylessigsäurechlorid und Styrol, wenn ihr die Formel II entspricht, Acetylchlorid und Stilben gebildet werden.

Als wir unsere Chlorverbindung erhitzten, begann sich schon bei 80° Salzsäure abzuspalten und sie war beim Erhitzen auf 140° vollständig entwichen; der Rückstand, ein braunes Öl, erstarrte bald zu einer vollkommen chlorfreien Krystallmasse, welche, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 53—54° zeigte.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O$.

0·2229 *g* Substanz gaben 0·1208 *g* Wasser und 0·7028 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
C	85·99	86·48
H	6·32	6·30

Die Substanz ist demnach isomer mit jener bei 71° schmelzenden, welche bei der Condensation mit KOH entsteht, und wenn letztere Cinnamenylbenzylketon ist, so ist die bei 53° schmelzende Stilbylmethylketon, oder das Umgekehrte muss der Fall sein, wenn man nicht Stereoisomerie annehmen will. Dass das bei 71° schmelzende Keton sich nicht in das isomere umlagert, wenn es durch längere Zeit auf 150° erhitzt wird, davon haben wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt. Es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, jeder Substanz ihre Structurformel zuzuweisen.

Condensation mit Schwefelsäure.

Wir haben ein moleculares Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd in Eisessig gelöst und dann vorsichtig unter

Umrühren concentrirte Schwefelsäure zufliessen lassen. Der Versuch wurde unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, indem mit und ohne Kühlung, sowie in verschiedenen Concentrationen und mit Anwendung verschiedener Quantitäten Schwefelsäure operirt wurde; es gelang uns nie, mehr als Spuren einer krystallisirten, bei circa 118° schmelzenden Substanz zu gewinnen. Nur einmal, als 2 *g* des Gemenges in 5—6 cm^3 Eisessig gelöst, unter Wasserkühlung tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt wurde, konnte unter nachstehend geschilderten Erscheinungen eine bessere Ausbeute erzielt werden. Die Flüssigkeit färbte sich unter Erwärmen roth und wurde zähflüssig; auf Zusatz von Wasser schied sich ein gelb gefärbter, flockiger Körper aus, der auf der Thonplatte von anhaftendem Benzaldehyd befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde, woraus er in farblosen blättchenartigen Krystallen anschoss, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt.

0·2006 *g* Substanz gaben 0·1192 *g* Wasser und 0·6862 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}$
C	93·29	92·68
H	6·60	7·32

Die Substanz ist demnach ein Kohlenwasserstoff und ist aus dem Phenylaceton, wie es scheint, durch die gleiche Reaction entstanden, nach welcher aus Aceton Mesitylen gebildet wird; der Benzaldehyd ist demnach an seiner Bildung nicht betheiligt. Wir sind daher selbstverständlich bemüht gewesen, den Kohlenwasserstoff aus dem Keton allein darzustellen, aber bisher ist es uns trotz vieler dahin strebender Versuche leider nicht gelungen, jene Bedingungen zu ermitteln, unter welchen derselbe in besserer Ausbeute entsteht. Wir sind zwar im Stande gewesen, die Bildung nachzuweisen, doch haben wir stets nur Spuren des Körpers erhalten.

Während aus Aceton, wie V. Meyer in jüngster Zeit neuerdings nachgewiesen hat, nur Ein Kohlenwasserstoff von

der Zusammensetzung des Mesitylens entsteht, ist vermöge der unsymmetrischen Structur des Phenylacetons, je nachdem nur Methyl-, nur Methylengruppen oder beide sich an der Wasserabspaltung betheiligen, die Bildung von vier isomeren Kohlenwasserstoffen $C_{27}H_{24}$ möglich, welchen folgende Structurformeln zukommen würden:

C_6H_5
CH_3 CH_3
C_6H_5 C_6H_5
CH_3

$C_6H_5.CH_2$ $CH_2.C_6H_5$
$CH_2.C_6H_5$

C_6H_5
CH_3 CH_3
C_6H_5
$CH_2.C_6H_5$

$CH_2.C_6H_5$
C_6H_5
CH_3 $CH_2.C_6H_5$

Versuche, welche zunächst eine bessere Darstellung des neuen Kohlenwasserstoffes bezwecken sollen, sind im Gange.

Über β-Benzoylisonicotinsäure

von

Moriz Freund.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Nachstehend beschriebene Versuche, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt angestellt habe, sind schon vor mehr als einem Jahre ausgeführt worden.

Durch persönliche Verhältnisse an der weiteren Ausarbeitung des Gegenstandes verhindert, erlaube ich mir, die bisher gewonnenen Resultate zu veröffentlichen und bemerke, dass die Untersuchung, die sich an jene von B. Jeiteles im hiesigen Laboratorium »Über β-Benzoylpicolinsäure und β-Phenylpyridylketon« ausgeführte anschliesst, von anderer Seite fortgesetzt wird.

5*g* Cinchomeronsäureanhydrid[1] wurden mit 100 cm^3 reinem Benzol überschichtet und am Wasserbade erhitzt. Es löst sich hiebei nur ein Theil des Cinchomeronsäureanhydrides. Man fügt nun solange Aluminiumchlorid hinzu, bis sich das entstandene Condensationsproduct in Form von harzigen Klumpen am Boden des Gefässes absetzt, wozu gewöhnlich 12—15 *g* Aluminiumchlorid für 5 *g* Anhydrid erforderlich sind.

Hierauf wird am Wasserbade erwärmt, solange noch eine Salzsäureentwicklung bemerkbar ist.

Ist die Reaction vollendet, so lässt man abkühlen, giesst die klare Benzollösung ab und versetzt den Kolbenrückstand vorsichtig mit Wasser.

---

[1] Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, X, 156.

Unter heftiger Reaction und starker Erwärmung löst sich der Rückstand mit Ausnahme geringer Mengen harziger Nebenproducte.

Die abgegossene Benzollösung wurde immer zu neuen Condensationen verwendet. Zur Isolirung des entstandenen Condensationsproductes wird die wässerige Lösung solange mit $CuSO_4$ versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Das Kupfersalz der neuen Säure, welches lichtblaue Nädelchen darstellt, die sich in heissem salzsäurehaltigem Wasser leicht lösen, wird abfiltrirt, gut gewaschen und dann in heissem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Beim Concentriren des Filtrates vom Schwefelkupfer scheidet sich die freie Säure in weissen Krystallen aus.

Aus Wasser und verdünntem Alkohol kann die Säure leicht umkrystallisirt werden und schmilzt dann bei 210—211°. Sie stellt in reinem Zustande weisse Nädelchen dar, die sich aber leicht gelb färben.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

I. 0·1295 *g* Substanz gaben 0·325 *g* Kohlensäure und 0·0512 *g* Wasser.

II. 0·2068 *g* Substanz gaben bei $t = 19°$ und $B = 741$ *mm* $v = 12$ *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_9NO_3$
	I	II	
C	68·41	—	68·41
H	4·38	—	3·96
N	—	6·50	6·14

Die Säure ist in verdünnter Salzsäure, in kochendem Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Benzol und Äther.

Der Substanz muss eine der nachstehenden Formeln zukommen.

I.

C=O

COOH

N

II.

COOH

— CO —

N

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden möglichen Fällen musste durch Darstellung des durch Kohlensäureabspaltung voraussichtlich zu erhaltenden Phenylpyridylketons möglich sein.

Kommt der Substanz die Formel I zu, dann müsste das Keton identisch sein mit jenem, welches Bernthsen und Mettegang,[1] sowie Jeiteles[2] aus der isomeren β-Benzoylpicolinsäure erhalten hatten.

Entspricht die Structur der Substanz der Formel II, so müsste ein diesem isomeres Phenylpyridylketon entstehen.

Als 2 *g* der Säure in einem Kölbchen etwas über ihren Schmelzpunkt, d. i. auf 230° erwärmt wurden, konnte keine Kohlensäureentwicklung beobachtet werden, und die unveränderte Substanz konnte zurückgewonnen werden.

Keinen anderen Erfolg hatte es, als die Substanz im Luftbade längere Zeit im Wasserstoffstrom auf 230° erhalten wurde; ein vorgelegter Kaliapparat erfuhr keine Gewichtsveränderung.

Wird die Substanz im Graphitbade bis auf 240° bei einem Druck von nur 40 *mm* erhitzt, so sublimirt sie in perlmutterglänzenden Blättchen, ohne irgendwelche Zersetzung zu erleiden.

Diese Beständigkeit der Säure bei höherer Temperatur machte es sehr wahrscheinlich, dass die Carboxylgruppe die

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XX, 1209.

[2] Monatshefte für Chemie, XVII, 515.

γ-Stellung einnehme, eine Vermuthung, die durch nachstehende Versuche bestätigt worden ist.

Die Säure wurde mit einem Überschuss an Kalk innig gemengt und bei einem Druck von 35 *mm* bei 220° destillirt; zuerst ging eine lichtgelb gefärbte Flüssigkeit über, die den charakteristischen Pyridingeruch zeigte. Eine neuerliche Destillation überzeugte mich, dass diese Flüssigkeit Pyridin ist (Siedepunkt 105—110°).

Als zweite Fraction erhielt ich in sehr geringer Menge ein sehr schwer bewegliches Öl von dunkler Farbe.

Ein zweiter Versuch, bei dem auf 1 Theil Säure 2 Theile Kalk verwendet wurden, lieferte, unter denselben Bedingungen der Destillation unterworfen, keine Spur von Pyridin.

Es ging sofort ein gelbes, schwer bewegliches Öl über.

Dieses Öl wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge wasserfreier Soda 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann etwas Alkohol abdestillirt und stehen gelassen.

Es schieden sich weisse nadelförmige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 161—163° schmolzen.

Neben der geringen Menge krystallinischer Substanz bilden sich schmierige Producte, aus denen man durch verdünnte Alkalien und nachfolgende Fällung der mit Eis gekühlten Lösung mit CO_2 noch geringe Mengen des Oxims gewinnen konnte.

Das auf diese Weise erhaltene Oxim ist, wie seine Eigenschaften und die Analyse zeigen, identisch mit dem syn-β-Phenylpyridylketonoxim, das Jeiteles aus dem β-Phenylpyridylketon erhalten hat.

0·2051 *g* Substanz gaben 0·5445 *g* Kohlensäure und 0·0968 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_1$
C	72·46	72·72
H	5·24	5·05

Bei wiederholter Darstellung, wobei immer schlechte Ausbeuten erzielt wurden, erhielt ich auch die von Jeiteles beschriebene Antimodification des Oxims, die bei 145° schmilzt.

Vorherrschend war immer die bei 163° schmelzende Modification.

Die Condensation von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid findet demnach so wie bei dem Chinolinsäureanhydrid an dem in β-Stellung befindlichen Carbonyl statt und die neue Säure ist daher β-Benzoylisonicotinsäure.

Über β-Toluylpicolinsäure und β-Tolylpyridylketon

von

Dr. **Alexander Just.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor Kurzem hat B. Jeiteles[1] im hiesigen Laboratorium aus der zuerst von Bernthsen und Mettegang[2] dargestellten β-Benzoylpicolinsäure durch Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin Substanzen von ringförmiger Structur dargestellt, welche als Phenylpyridyl-β-Ketonoxim-α-Carbonsäureanhydrid oder als Phenylpyridorthooxazinon, respective als β-Benzoylpicolinsäurehydrazonanhydrid, oder als 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon angesehen werden müssen und denen nachstehende Structur zugewiesen werden muss:

```
          CH                                CH
     CH /  \\ CH                       CH //  \ CH
       ||    |                            |    ||
     CH \\  C // CH                    CH \\  // CH
             |                                 |
   CH   C   C                        CH   C   C            CH
CH //  \  /  \\ N                 CH //  \ /  \\ N    CH //  \ CH
  |     ||    |                     |     ||    |        |    ||
CH \\  / C \\ // O                CH \\  / C \ / N ---- C \\  // CH
     N       CO                        N       CO              CH
```

Auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt habe ich es unternommen, andere Verbindungen ähnlicher Structur dar-

---

1 Monatshefte für Chemie, 1896, 515.

2 Berl. Ber., XX, 1209.

zustellen und habe zunächst das unter dem Einflusse von Chloraluminium entstehende Condensationsproduct aus Chinolinsäureanhydrid und Toluol hergestellt und nach der angedeuteten Richtung untersucht.

20 *g* Chinolinsäureanhydrid wurden in trockenes Toluol eingetragen und mit frisch bereitetem Chloraluminium portionenweise versetzt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Während dann auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wurde noch weiter Chloraluminium in kleinen Portionen eingetragen, wobei lebhafte Reaction unter Salzsäureabspaltung eintrat.

Höher als auf 100° zu erwärmen erwies sich als unzweckmässig, weil harzige Producte im Überschuss entstanden. Die Einwirkung wurde unterbrochen, sobald sich unter Klärung der überstehenden Flüssigkeit am Boden des Kolbens ein compacter Bodensatz von gelbbrauner Farbe abgesetzt hatte. Dann wurde das Toluol abgegossen und für weitere Condensationen immer aufs neue benützt. Das feste Reactionsproduct wurde dann mit Wasser versetzt, das in der Kälte nur schwach zersetzend wirkt, bei mässigem Erwärmen löst sich dann die ganze Masse, bis auf geringe Mengen harziger Substanz. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und mit Kupfersulfat gefällt. Es fiel schon in der Kälte ein hellblauer amorpher Niederschlag, der nur in sehr concentrirter Säure löslich ist.

Dieser Niederschlag wurde öfters gewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen, sodann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zersetzt. Dann wurde vom Kupfersulfid abfiltrirt und die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit eingedampft. Das Harz, das sich beim Concentriren ausschied, wurde abfiltrirt und nach Zusatz von Alkohol, um die letzten Spuren des Harzes in Lösung zu halten, wurde am Wasserbade erkalten gelassen. Die Säure schied sich dabei in Krystallen ab, die unter dem Mikroskop als rhombische Prismen erschienen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte sie den Schmelzpunkt 166°. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Zahlen:

0·2490 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6342 *g* Kohlensäure und 0·1040 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$
C	69·46	69·70
H	4·64	4·56

Die gefundenen Werthe stimmen demnach auf die Formel einer Toluylpicolinsäure. Dass die Condensation in der Weise erfolgt, dass die Carbonylgruppe in den Benzolkern eintritt, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Verlaufe der anderen Condensation folgern, die mit Säureanhydriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen gemacht wurden. In der Regel ist das zur Seitenkette in der Parastellung stehende Wasserstoffatom am reactionsfähigsten. Da ferner bei der Condensation von Benzol mit Chinolinsäureanhydrid der aromatische Rest an das β-Carbonyl tritt, so ist die neue Säure wohl als β-*p*-Toluylpicolinsäure zu bezeichnen. Aus der Mutterlauge der Ketonsäure liess sich bei weiterem Concentriren noch etwas Chinolinsäure zurückgewinnen. Die lufttrockene Säure erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust, sie enthält demnach kein Krystallwasser. Sie löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Benzol, Äther und Chloroform. Beim Schmelzen spaltet sie Kohlensäure ab.

Chlorhydrat. Die Säure löst sich leicht in concentrirter kalter Salzsäure, die Lösung erstarrt schon nach einigen Minuten zu einer krystallinischen Masse. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sie sich wieder und krystallisirt dann, bei langsamem Erkalten, in rosettenförmig angeordneten Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Ätzkali bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen.

0·3203 *g* Substanz gaben 0·1648 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3NHCl$
HCl......	12·93	13·00

Neutrales Silbersalz. Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und Silbernitrat zugesetzt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. Dieses Silbersalz wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0·1907 *g* Substanz gaben 0·0593 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3NAg$
Ag.......	31·09	31·03

Dieses neutrale Salz löst sich in heissem Wasser kaum mehr als in kaltem und ist gegen Licht wenig empfindlich.

Saures Silbersalz. Es entsteht, wenn man die salpetersaure Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt. Beim Abkühlen der heissen Lösung fielen weisse rhombische Krystalle aus.

0·2362 *g* Substanz gaben 0·0433 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}NO_3Ag+H_{14}N_{10}O_3$
Ag	18·33	18·33

Es liegt also auch hier ein übersaures Salz von analoger Zusammensetzung vor, wie es bei gleicher Behandlung aus der β-Benzoylpicolinsäure erhalten wird.

Oximanhydrid.

2 *g* Säure wurden mit 3½ *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 12 *g* Ätzkali in Wasser gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann zwei Tage stehen gelassen, mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Es schieden sich farblose Krystalle ab, die abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. In kaltem Alkohol sind sie sehr schwer löslich. Der Körper schmilzt bei 217°, und ist bei dieser Temperatur schwaches Sublimiren zu bemerken. Er löst sich nicht in Natriumcarbonat, mithin war, wie bei der aus Benzol in

analoger Weise hergestellten Substanz, Anhydridbildung eingetreten. Die Analyse bestätigt dieses, demnach ist die Substanz β-*p*-Tolylpyrydorthooxazinon.

0·2011 *g* gaben 0·5180 *g* Kohlensäure und 0·0750 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70·24	70·58
H	4·17	4·20

Hydrazonanhydrid.

Die Ketonsäure wurde in Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von freiem Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich eine gelbliche Emulsion bildete, die grosse Öltropfen absetzte. Um das überschüssige Phenylhydrazin zu lösen, wurde mit Essigsäure angesäuert. Nach tagelangem Stehen war die Emulsion bis auf eine milchige Trübung verschwunden, und am Boden des Kolbens war das Öl im Krystallisiren begriffen. Nun wurde die wässerige Lösung abgegossen und das Öl sammt den Krystallen in Alkohol gelöst. Bei langsamem Abdunsten des Alkohols krystallisirte nun auch das übrige Öl in schönen gelben Prismen. Diese wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und zeigten den Schmelzpunkt 247°. In Benzol ist die Substanz löslich, schwer löslich in Wasser und Äther. Dass sie in Natriumcarbonat unlöslich ist, beweist analog wie bei dem Oxim das Fehlen der Carboxylgruppe und die Anhydridnatur der Substanz, welche daher 1*n*-Phenyl-3-*p*-Tolylchinolinazon ist. Analysirt gab sie folgende Zahlen:

0·2230 *g* Substanz gaben 0·6263 *g* Kohlensäure und 0·0980 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O$
C	76·55	76·67
H	4·87	4·79

Chloroplatinat. Die Substanz löst sich in concentrirter Salzsäure auf, beim Verdunsten krystallisiren aus dieser Lösung gelbe Nadeln einer salzsauren Verbindung aus, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung einen krystallinischen gelben Niederschlag.

0·2170 *g* Substanz gaben 0·0585 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O(HCl)_2PtCl$
Pt	26·95	26·98

Das Chinolinazon erweist sich hiernach als zweisäurige Base.

β-*p*-Tolylpyridylketon.

Eine gewogene Menge der Säure wurde in einem Kölbchen im Ölbad auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und die sich hiebei entwickelnde Kohlensäure durch reinen Wasserstoff in vorgelegte Absorptionsapparate verdrängt. 6·238 *g* Säure gaben so 1·160 *g* Kohlensäure ab. Berechnet sind 1·190 *g*. Im Kölbchen verblieb eine breiige rothbraune Masse, die mit Benzol in Lösung gebracht wurde. Die Benzollösung wurde abdunsten gelassen, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Es fiel ein schmutziggelber flockiger Körper, der auf einer Thonplatte von schmierigen Beimengungen befreit wurde. Aus Alkohol, worin er sich ausserordentlich leicht löste, wurde nur ein gelbbraunes Öl erhalten, das erst nach langem Stehen im Vacuum krystallisirte. Nach wiederholter Behandlung auf der Thonplatte wurde durch Krystallisation aus wässerigem Alkohol eine reinweisse krystallinische Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt 78° zeigte. Die Substanz löst sich äusserst leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Zahlen:

0·1900 *g* Substanz gaben 0·5510 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$
C	79·69	79·17
H	5·61	5·58

Die Substanz ist mithin β-*p*-Tolylpyridylketon.

Chloroplatinat. Das Keton löst sich sehr leicht in Salzsäure. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt das salzsaure Salz in strahlenförmig angeordneten Nadeln aus, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung einen schön krystallisirten, gelben Niederschlag. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0·2022 *g* Substanz gaben 0·2857 *g* Kohlensäure und 0·0506 *g* Wasser.

0·1573 *g* Substanz gaben 0·0378 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$
C	38·53	38·77
H	2·78	2·73
Pt........	24·02	24·15

Oxim des -Tolylpyridylketons.

In der Hoffnung, zu stereoisomeren Oximen zu gelangen, wurde das Oxim auf zwei verschiedene Arten hergestellt, einmal mit freiem Hydroxylamin, nämlich mit dem Chlorhydrat und der entsprechenden Menge wasserfreier Soda, ein anderesmal mit Hydroxylaminchlorhydrat allein. Die Versuche wurden in alkoholischer Lösung angestellt und für ein Molekül Keton fünf Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat angewendet. Bei beiden Versuchen wurde derselbe Körper erhalten, der nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 167° zeigte. Unter dem Mikroskop zeigte er rautenförmig angeordnete, farblose Krystalle. Er löst sich in Alkohol, sowohl im absoluten, wie im verdünnten, schon in der Kälte ziemlich leicht, noch leichter

in der Wärme. Der Analyse unterworfen lieferte das Oxim folgendes Resultat:

0·2319 *g* Substanz gaben 0·6234 *g* Kohlensäure und 0·1230 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}NO_2$
C	73·31	73·58
H	5·89	5·66

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zur Kenntniss der Hemipinsäure und der isomeren Estersäuren der Papaverinsäure

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Ostwald hat bei seinen Untersuchungen über die Affinitätsgrössen organischer Säuren[1] die Werthe der Hemipinsäure an einem Präparate bestimmt, das ihm von Goldschmiedt zugekommen war und welches aus Papaverin dargestellt worden war. Wie nun Goldschmiedt in einer späteren Abhandlung[2] zeigte, ist die Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin nicht identisch mit der aus Narcotin gewonnenen und er bezeichnete sie desshalb als Metahemipinsäure. Ostwald hat demnach die Leitfähigkeit der Metahemipinsäure und nicht die der Hemipinsäure bestimmt. Es war daher von Interesse, auch die Leitfähigkeit der Hemipinsäure zu bestimmen, umsomehr als Ostwald die gefundenen Werthe in Folge der dargelegten Umstände mit jenen, welche die Wegscheider'schen Ester der Hemipinsäure ergaben, in Vergleich gestellt hat. Herr Prof. Goldschmiedt veranlasste mich daher, diese Untersuchung durchzuführen.

In den nachstehenden Tabellen habe ich die allgemein üblichen Bezeichnungen und Werthe in Verwendung gebracht. Es bedeutet v die Verdünnung in Litern, μ die beobachtete moleculare Leitfähigkeit bei 25° und k die Dissociationsconstante. Die Werthe von m und k sind in den Tabellen mit 100 multiplicirt. Das zu den Untersuchungen verwendete

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, III, 170, 241, 369.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. IX, 762.

Wasser besass das specifische Leitvermögen von $1 \cdot 7 \times 10^{-6}$, es war daher von geforderter Qualität.

Leitfähigkeitsbestimmung der Hemipinsäure.

Die Säure wurde aus Opiansäure dargestellt, aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Die Werthe zweier vorgenommener Bestimmungen waren untereinander völlig übereinstimmend, es sei daher nur eine angeführt.

Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$ (1:2:3:4).

$\mu_\infty = 352$

v	μ	100 m	100 k
32	58·74	16·7	0·104
64	82·28	23·3	0·110
128	110·13	31·3	0·111
256	146·27	41·5	0·114
512	183·61	52·4	0·112
1024	230·43	65·4	0·117

$k = 0 \cdot 110.$

Ostwald fand bei der ihm von Goldschmiedt überlassenen Säure, also bei der Metahemipinsäure, folgende Werthe:

Metahemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$ (1:2:4:5).

$\mu_\infty = 352$

v	μ	100 m	100 k
64	92·6	26·4	0·147
128	122·7	34·9	0·146
256	156·7	44·6	0·140
512	195·4	55·5	0·135
1024	237·0	67·4	0·136
2048	275·6	78·4	0·139

$k = 0 \cdot 145.$

Die Hemipinsäure ist demnach schwächer als die Metahemipinsäure. Betreffend das Verhältniss der Leitfähigkeit dieser Säure zu der Leitfähigkeit ihrer Estersäuren muss man, wie es Ostwald that, annehmen, sie werde stärker sein als

die des Esters. Bezüglich der α-Estersäure trifft die Vermuthung zu, bezüglich der β-Estersäure ergibt sich, dass diese etwas stärker ist als die Säure selbst. Diese auffallende Thatsache findet nicht leicht eine Erklärung, zumal ein grösseres Vergleichsmaterial nicht vorliegt. Zur leichteren Übersicht führe ich die Ostwald'schen Zahlen für diese Ester an.

α-Hemipinsäuremethylester $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2CH_3)COOH$.

$\mu_\infty = 351$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	47·4	13·50	0·0165
256	64·4	18·25	0·0160
512	86·7	24·70	0·0158
1024	114·5	32·70	0·0156

$k = 0·0160$.

β-Hemipinsäuremethylester, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2CH_3)COOH$.

$\mu_\infty = 351$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	117	33·4	0·131
256	152	43·3	0·129
512	192	54·5	0·127
1024	234	66·7	0·131

$k = 0·130$.

Der grosse Unterschied, der sich für die beiden Ester ergibt, liegt, wie schon Ostwald anführte, in der Stellung der freien Carboxylgruppe. Da nun ähnliche Verhältnisse bei der Papaverinsäure und ihren Estern obwalten, habe ich diese auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

Vergleicht man die Ester der Hemipinsäure mit den Estern der Papaverinsäure:

OCH_3, OCH_3, $COOCH_3$, $COOH$

Hemipinsäure-α-Methylester

OCH_3, OCH_3, $COOH$, $COOCH_3$

Hemipinsäure-β-Methylester

OCH_3 / OCH_3 / CO / N / $—COOCH_3$ / —COOH

Papaverinsäure-β-Methylester

OCH_3 / OCH_3 / CO / N / —COOH / $—COOCH_3$

Papaverinsäure-γ-Methylester

so ist leicht zu erkennen, dass je zwei über einander stehende Ester in gewissem Sinne ähnlich sind. Der α-Hemipinsäure- und der β-Papaverinsäure-Ester haben nur an einer Seite, benachbart dem Carboxyl, sauerstoffhaltige Gruppen, während bei den entsprechenden β- und γ-Estern das Carboxyl von Sauerstoffgruppen eingeschlossen ist. Es war demnach zu erwarten, dass die correspondirenden Ester bezüglich ihrer Leitfähigkeit sich den Hemipinsäureestern ähnlich verhalten würden. Die beiden Methylester und der β-Äthylester der Papaverinsäure sind bekannt,[1] der γ-Äthylester wurde neu dargestellt.

Papaverinsäure-γ-Äthylester.

2 *g* Papaverinsäure wurden mit 15 cm^3 absolutem Äthylalkohol, nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, längere Zeit am Wasserbade unter Rückfluss erhitzt; die klare Lösung wird etwas eingeengt und durch Zusatz von absolutem Äther der Ester in Form weisser Nädelchen zur Abscheidung gebracht. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt von 184°.

Zum Zwecke der Untersuchung der Leitfähigkeit erwiesen sich jedoch die Äthylester in Folge ihrer schweren Löslichkeit in Wasser als unbrauchbar. Leider sind auch die Methylester sehr schwer löslich; es konnten daher die Bestimmungen erst bei sehr grosser Verdünnung angefangen werden, und selbst da musste ich noch gelinde erwärmen, um alle Substanz in Lösung zu bringen.

---

[1] Goldschmiedt und Schranzhofer, Monatshefte, 13, 697, und Goldschmiedt und Kirpal, Monatshefte, 17, 491.

Papaverinsäure-β-Methylester, $C_{14}H_6NO_4(OCH_3)_3$.

$\mu_\infty = 350$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	290·17	82·9	0·78
1024	412·49	—	—

Papaverinsäure-γ-Methylester, $C_{14}H_6NO_4(OCH_3)_3$.

$\mu_\infty = 350$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	278·80	79·6	0·60
1024	393·11	—	—

Es ergibt sich, dass der γ-Ester schwächer leitet als der β-Ester, somit entspricht das erhaltene Resultat nicht der Erwartung. Der stärkende Einfluss von Sauerstoffgruppen, wie wir ihn bei den Estern der Hemipinsäure beobachtet haben, scheint demnach in diesem Falle anderen Einflüssen gegenüber zurückzutreten.

Es ist naheliegend, eine Erklärung dieser Erscheinung im Stickstoffatom zu vermuthen. Nach den Untersuchungen Ostwald's beeinflusst bei den Pyridinmonocarbonsäuren der Stickstoff die Carboxylgruppe in der Art, dass die α-Säure die schwächste, die β-Säure die stärkste und die γ-Säure von mittlerer Stärke ist. Diese Gesetzmässigkeit erklärt das Verhalten der von mir untersuchten Ester keineswegs.

Bei den Pyridindicarbonsäuren gilt nach Ostwald folgendes Gesetz: Die α-Stellung des Carboxyls ergibt die stärksten Säuren, die β-Stellung die schwächsten, die γ-Stellung liegt in der Mitte.

Man fühlt sich versucht, die für die Pyridindicarbonsäuren aufgestellte Gesetzmässigkeit hier in Vergleich zu ziehen, denn Papaverinsäure-β-Methylester, bei welchem sich die freie Carboxylgruppe in γ-Stellung befindet, ist stärker als Papaverinsäure-γ-Methylester, bei diesem ist das Carboxyl in β-Stellung, welche Stellung bei den Pyridindicarbonsäuren die vom Stickstoff am meisten beeinflusste ist.

Wiewohl die Ester der Papaverinsäure durch Wasser allein schwer verseifbar sind, so ist es doch in Anbetracht der grossen

Verdünnung der Lösung, welche zur Verwendung kam, möglich, dass die gefundenen Werthe durch partielle Verseifung beeinträchtigt wurden, und es muss betont werden, dass es daher nicht möglich ist, aus den gefundenen Zahlen bindende Schlüsse zu ziehen.

Das Leitvermögen der Papaverinsäure selbst wurde schon von Ostwald bestimmt; ich habe den Versuch wiederholt und zu diesem Zwecke eine Säure verwendet, welche aus ihrem Anhydrid (dieses lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht reinigen) dargestellt war. Die gefundenen Zahlen stimmen im Wesentlichen mit den Ostwald'schen überein, ich führe in der Tabelle beide gleichzeitig an.

Papaverinsäure, $C_{14}H_{11}C_3N(COOH)_2$.

$\mu_\infty = 350$

	μ		100 m		100 k	
v	Ostw.	Kirp.	Ostw.	Kirp.	Ostw.	Kirp.
256	271·5	273	77·6	78·0	1·05	1·08
512	305·0	307·0	87·1	87·7	1·15	1·20
1024	338·7	340·2	—	—	—	—
2048	377·5	380·5	—	—	—	—

Die Constante der Papaverinsäure ist ausserordentlich gross.[1] Vergleichen wir die Säure mit ihren Estern, so finden wir, dass bei der Verdünnung $v = 512$ die Säure, wie zu erwarten ist, stärker leitet als die beiden Estersäuren; bei steigender Verdünnung zeigt sich wieder die merkwürdige Erscheinung, die wir bei der Hemipinsäure vorgefunden haben, nämlich, dass die Ester stärker sind als die freie Säure. Weitere einschlägige Versuche werden vorgenommen werden.

[1] Da seither die Formel der Papaverinsäure durch die Untersuchungen Goldschmiedt's endgiltig festgestellt wurde, so ist wohl auch die hohe Constante dieser Säure gegenüber der Constanten der zugehörigen Pyridincarbonsäure, der Cinchomeronsäure $k = 0·21$, nicht mehr so auffallend, da doch der Eintritt eines Benzoylrestes einen bedeutend stärkeren Einfluss auf die Carboxylgruppen ausüben muss.

Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen

(II. Mittheilung)

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Untersuchungen über das Nicotin, über welche wir kürzlich berichteten, haben gezeigt, dass zwischen dem polarimetrischen Verhalten wässeriger Nicotinlösungen und den Volumveränderungen, welche beim Mischen von Nicotin mit Wasser erfolgen, ein Parallelismus vorhanden ist, der es ermöglicht, die beiden Eigenschaften zur Constatirung des Stattfindens von Zustandsänderungen in den Lösungen zu verwerthen.

Es hat sich ergeben, dass die übliche Ergänzung der direct beobachteten Werthe durch graphische Interpolation leicht zu irrthümlichen Anschauungen führen kann und dass daher die Interpolation grosse Vorsicht erheischt. Noch grösser ist die Unsicherheit bei der Extrapolation und wir wollen im Folgenden diese Frage auf Grund von experimentellen Daten einer Erörterung unterziehen.

Bekanntlich bietet die Extrapolation bisher das einzige Mittel, die specifische Drehung solcher Substanzen, die sich polarimetrisch nicht direct untersuchen lassen (feste Körper), auf indirectem Wege aus den Daten der polarimetrischen Bestimmungen ihrer Lösungen zu ermitteln. Man nimmt in solchen Fällen die Extrapolation auf 100% vor. Es ist nun nicht gleich, welche von gegebenen Zahlenpaaren (Procentgehalt und correspondirende specifische Drehung) man zur Berechnung der

Gleichung für den Verlauf der specifischen Drehung verwendet. Für eine und dieselbe active Substanz erhält man verschiedene Ausdrücke, wodurch der controlirende Vergleich erschwert wird. Der Wunsch, eine solche Ungleichartigkeit zu vermeiden und eine einheitliche Norm für die Aufstellungen der Gleichungen von Drehungslinien zu schaffen, mag wohl die Ursache gewesen sein, dass man statt der sich unmittelbar ergebenden Gleichung

$$[\alpha] = a + bp + cp^2 \ldots$$

die daraus umgerechnete Gleichung

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \ldots$$

zur Grundlage für die Berechnungen wählte, in welcher bekanntlich q den Procentgehalt des inactiven Lösungsmittels, A die specifische Drehung der reinen activen Substanz darstellt, während B, $C \ldots$ Factoren sind, die sich ausschliesslich auf den Einfluss des inactiven Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen der activen Substanz beziehen.

In Bezug auf den Grad der Sicherheit, welcher dem durch Extrapolation gewonnenen Werthe A (specifische Drehung der reinen activen Substanz) zukommt, äussert sich Landolt[1] in folgender Weise: »Dass die durch Extrapolation gefundenen Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um grössere Sicherheit (bezüglich der Grösse A) zu erhalten, darf nicht unterlassen werden, die Untersuchung mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen; stimmen dann die für die Constante a erhaltenen Werthe nahe überein, so wird man das Mittel derselben als die gesuchte wirkliche specifische Drehung der Substanz ansehen dürfen«.

Stehen nun nicht verschiedene Lösungsmittel zu Gebote, ist man vielmehr, wie z. B. bei manchen Salzen, nur auf Beobachtungen mit einem Lösungsmittel beschränkt, dann versagt vorerwähntes Auskunftsmittel.

Landolt[2] spricht sich hierüber in nachstehender Weise aus: »Die Extrapolation, welche man begeht, wird zulässig

[1] Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig, Vieweg und Sohn (1879), S. 79.

[2] L. c. S. 55 und Ann. Chem. et Pharm. 189, p. 286.

sein, wenn die Änderung der specifischen Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A+Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A umso unsicherer, je kleiner das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte«.

Während es nun keinem Zweifel unterliegt, dass man bei Verwendung mehrerer Lösungsmittel zu vollkommen brauchbaren Näherungswerthen für die Constante A gelangen kann, dürfte die Geradlinigkeit des Verlaufes der Drehungslinie innerhalb einer Reihe von Concentrationen noch keinen sicheren Anhaltspunkt dafür bieten, dass die Proportionalität bis in die höchsten Concentrationen erhalten bleibt, und zwar insbesondere in den Fällen, wo das inactive Lösungsmittel nicht ganz indifferenter Natur ist. Bei manchen Lösungsmitteln, wie Benzol, Aceton etc. wird ihrer chemischen Indifferenz wegen kaum Anlass zur Anzweiflung der Richtigkeit der extrapolirten Grösse A vorhanden sein. Dagegen erheischt die Benützung des Wassers als Lösungsmittel speciell für Basen, Säuren und Salze eine gewisse Vorsicht, weil ja anderweitige Untersuchungen, wie z. B. die Moleculargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege, derartige Lösungen als in steter Veränderung sich befindend dargethan haben. Nach den gegenwärtig geltenden Anschauungen erleiden alle diese Körper in ihren wässerigen Lösungen eine Dissociation, welche je nach dem Concentrationsgrade eine mehr minder partielle sein kann. Man wird demnach aus der Linie, welche das Verhalten der in der Lösung vorhandenen ganz oder theilweise dissociirten Substanz darstellt, nicht ohneweiters einen sicheren Schluss auf das Verhalten der ursprünglichen Verbindung ziehen können, selbst dann nicht, wenn die Drehungslinie eine Gerade sein sollte. Es bleibt demnach fraglich, ob der durch die Benützung der Formel

$$[\alpha] = A+Bq+Cq^2$$

angestrebte vorerwähnte Zweck erreicht wird; die Unsicherheit in der Feststellung der Constante A hat zur Folge, dass auch die Factoren $B, C\ldots$ den Einfluss der inactiven Substanz nicht rein zum Ausdruck bringen.

Während mithin die Prüfung der Berechtigung der Extrapolation auf 100% activer Substanz nur in solchen Fällen möglich sein wird, wo für die active Substanz mehrere Lösungsmittel zu Gebote stehen, also in relativ wenigen Fällen, bietet das Studium des anderen Extrems, die Frage nach der Extrapolation auf 0%, geringere Schwierigkeiten, weil die directen Beobachtungen bei Benützung empfindlicher Apparate bis in grosse Verdünnungen sich fortsetzen lassen.

Wir haben es daher auch für angezeigt gehalten, zunächst diesen Theil der Frage in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen, und zwar auch aus dem weiteren Grunde, weil die Extrapolation auf die Minimalverdünnung nur für die Fälle in Frage kommt, bei welchen die active Substanz als solche eine directe polarimetrische Bestimmung nicht gestattet, während die Extrapolation auf Maximalverdünnung von allgemeiner Bedeutung ist.

Es liegt nun eine Anzahl von Untersuchungen vor, aus welchen sich ergibt, dass in verdünnten Lösungen Zustandsänderungen sich vollziehen, welche eine Änderung der für concentrirtere Lösungen giltigen Richtung der Drehungslinie zur Folge haben. Es beziehen sich dieselben jedoch zumeist auf derartige Fälle, bei welchen der Verlauf der Drehungslinie durch eine Curve dargestellt wird. Selbstverständlich muss aber das meiste Interesse sich an solche Beispiele knüpfen, in welchen innerhalb der Grenzen der Beobachtung der Verlauf der Änderungen der specifischen Drehung durch eine Gerade ausgedrückt wird. Man hat in derartigen Fällen die Extrapolation ohneweiters für zulässig erachtet und ging dabei wohl von der Vermuthung aus, dass der gerade Verlauf sich bis in die äussersten Verdünnungen fortsetzt. Dass dem aber nicht so sein muss, geht aus Untersuchungen hervor, die wir über das Verhalten des Rubidiumtartrates angestellt haben. Das Rubidiumtartrat ist desshalb ein geeignetes Beispiel, weil es in Wasser sehr leicht löslich ist und daher ein grosses Stück der Drehungslinie auf Grund directer Beobachtungen zu construiren gestattet; es ermöglicht dieses Salz ferner, weil es krystallwasserfrei ist, einen klareren Einblick in die Beziehungen zwischen Volumänderung und der optischen Activität, ein Umstand, der geeignet

ist, eine Stütze für unsere diesbezüglichen Anschauungen zu bieten.

Versuche mit wässerigen Rubidiumlösungen.

A. Analyse und specifisches Gewicht.

E. Rimbach[1] hat zehn verschieden concentrirte Rubidiumtartratlösungen auf ihr specifisches Drehungsvermögen untersucht, und zwar in dem Intervall 1·57—64·49%. Nach seinen Versuchen stellt sich die Drehungslinie als eine Gerade dar, die dem Gesetze

$$[\alpha]_D^{20} = 25\cdot628 - 0\cdot06123\, q$$

gehorcht. Die direct beobachteten Werthe und die nach der aufgestellten Gleichung ausgerechneten stimmen im Grossen und Ganzen sehr gut überein.

Diese Rimbach'schen ausführlichen Versuche erleichterten und vereinfachten unsere Untersuchungen wesentlich. Zur etwaigen Auffindung von Volumänderungen in der Lösung konnten wir seine Zahlen heranziehen. Hiezu ist die Grösse des specifischen Gewichtes des Rubidiumtartrats nöthig. Da wir in der vorliegenden Literatur keine solche Angabe vorfanden,[2] so stellten wir zuerst diese Constante fest.

Das zu diesem und den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwendete Rubidiumtartrat erwies sich als chemisch rein. —

Analyse:

0·3584 *g* des bei 100° getrockneten Salzes verloren kaum etwas vom ursprünglichen Gewichte und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure und nachherigem Glühen 0·3006 *g* Rb_2SO_4, entsprechend 0·1922 *g* metallischen Rubidiums = 53·66%. Die Theorie verlangt 53·51%.

Die Ermittlung des specifischen Gewichtes erfolgte mittelst des Pyknometers unter Zuhilfenahme von Toluol von constantem Siedepunkte (100—110° C. uncorr.). Ein besonderer

---

[1] E. Rimbach's »Dissociation und optische Drehung activer Salzlösungen« in Zeitschrift für phys. Chemie, XVI (1895), S. 671.

[2] Rimbach hat seine Gewichtsergebnisse, wie er anführt, auf luftleeren Raum reducirt. Hiezu ist die Kenntniss des specifischen Gewichtes des Salzes nöthig. Leider enthält seine Abhandlung keine Angabe hiefür.



Vorversuch lehrte, dass das Rubidiumtartrat in Toluol vollkommen unlöslich ist.

Die erhaltenen Constanten waren:

Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols bei 20° C. .... 24·3000 *g*

Gewicht des bei 100° C. getrockneten Rubidiumtartrates in Krystallen .... 6·2821 *g*

Specifisches Gewicht des Toluols bei $\frac{20°}{4°}$ ...... 0·8669 *g*

Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols nach Beschickung des Pyknometers mit Salz.. 22·2517 *g*

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Rubidiumtartrates $s_{\frac{20°}{4°}} = 3\cdot538$.

Es möge noch hervorgehoben werden, dass das Salz zunächst im Pyknometer mit Toluol überschichtet und im Vacuum einige Zeit stehen gelassen wurde, um die an den Krystallen haftenden Luftbläschen vollständig zu entfernen.

Das so bestimmte specifische Gewicht des reinen Rubidiumtartrates wurde bei der Umrechnung der Rimbach'schen Daten zum Zwecke der Ermittlung der Volumverhältnisse der Lösungen zu Grunde gelegt. Das specifische Gewicht des Wassers $\frac{20°}{4°}$ wurde hiebei, den Angaben der Tabelle von Landolt-Börnstein entsprechend, 0·99825 gesetzt.

B. Volumverhältnisse der Rimbach'schen Rubidiumtartratlösungen.

Ein Blick auf die nachstehende Tabelle lehrt, dass beim Lösen des Rubidiumtartrates in Wasser Dilatationen stattfinden, die umso grösser sind, je concentrirter die Lösung ist. In völliger Übereinstimmung mit dieser Thatsache steht die Erfahrung, dass die Lösung des Salzes unter bedeutender Temperaturerniedrigung erfolgt. Der Tabelle lässt sich ferner entnehmen, dass im Rahmen der Rimbach'schen Beobachtungen und parallel mit der von ihm constatirten Proportionalität zwischen specifischer Drehung und Procentgehalt auch eine gleichmässige Änderung der Volumverhältnisse vor sich geht.

Tabelle I.

Procent-gehalt p	Specifisches Gewicht		Thatsächliches Volum statt 100
	beobachtet bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina	
64·49	1·7379	1·8589	106·96
59·56	1·6552	1·7440	105·36
54·05	1·5696	1·6306	103·88
49·43	1·4990	1·5474	103·23
40·03	1·3743	1·4009	101·93
29·84	1·2583	1·2705	100·97
20·26	1·1635	1·1682	100·43
10·25	1·0763	1·0776	100·12
5·11	1·0363	1·0363	100·00
1·57	1·0098	1·0097	99·99

Indess ist nicht zu übersehen, dass, wenn auch innerhalb der Grenzen der vorliegenden Beobachtungen ein gleichmässiger geradliniger Verlauf der Drehungslinie zu constatiren ist, diese Gleichmässigkeit sich nicht nothwendigerweise auf jene Concentrationen erstrecken muss, die ausserhalb der durch die directen Beobachtungen gegebenen Grenze liegen. Haben doch die in dem hiesigen Laboratorium von Sonnenthal[1] durchgeführten Untersuchungen ergeben, dass z. B. bei Kaliumtartrat, welches Salz in chemischer Beziehung dem Rubidiumtartrat zweifellos nahe steht, die, anfangs eine absteigende Richtung zeigende Drehungslinie, für stärker verdünnte Lösungen allmälig ansteigt.

Im Hinblick auf diese Erwägungen haben wir es für nöthig erachtet, verdünntere Rubidiumlösungen einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, um so die Rimbach'schen Untersuchungen wenigstens nach der einen Seite hin durch directe Beobachtungen zu ergänzen; einer Erweiterung der Beobachtung für concentrirtere Lösungen stellt sich leider der Umstand hindernd in den Weg, dass es kaum möglich ist, über die von

[1] Monatshefte für Chemie, XII. (1891), 603.

Rimbach gewählte grösste Concentration wesentlich hinauszugehen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate unserer Versuche nebst den zugehörigen berechneten Werthen in Bezug auf die Volumverhältnisse zusammengestellt.

Die Wägungen sind sämmtlich auf luftleeren Raum reducirt, wodurch zugleich der directe Vergleich mit den Rimbach'schen Zahlen ermöglicht wird.

Tabelle II.

Procentgehalt p	Specifisches Gewicht		Thatsächliches Volum statt 100
	beobachtet bei $\frac{20°}{4°}$	berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina	
10·2510	1·07663	1·07761	100·091
8·5655	1·06338	1·06371	100·031
6·1771	1·04477	1·04463	99·986
5·1379	1·03662	1·03654	99·992
3·2380	1·02230	1·02206	99·976
1·5296	1·00951	1·00939	99·988
0·5266	1·00202	1·00209	100·007

Vergleicht man die Zahlen der vierten Colonne dieser Tabelle, welche die Volumänderung ausdrücken, mit den entsprechenden Zahlen der Tabelle I, so sieht man deutlich, dass in dem Masse, als die Concentration der Lösung abnimmt, auch die Dilatation zurücktritt, dass sie sich aber bei stark verdünnten Lösungen wieder allmälig einstellt. Die dem Procentgehalt 5·1379 entsprechende Volumzahl fällt wohl etwas aus der Reihe heraus, indess würde ein kleiner Fehler bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes, der sich auf die 5. Decimale erstreckt, genügen, die geringe Abweichung zu erklären. Sieht man aber von dieser Zahl ab, so lässt sich nicht verkennen, dass in den übrigen Zahlen unterhalb 5% eine Zustandsänderung in der Lösung zum Ausdruck gelangt, die sich nach unseren Voraussetzungen auch in dem polarimetrischen Verhalten ausprägen muss.

C. Optische Untersuchungen.

Für die verdünnteren Lösungen fällt bekanntlich ein etwaiger Fehler der polarimetrischen Bestimmung sehr ins Gewicht, weil hier die beobachteten Winkel klein sind. In richtiger Würdigung dieses Umstandes hat auch Rimbach seine zwei verdünntesten Lösungen ($5 \cdot 11\%$ und $1 \cdot 57\%$) nicht zur Berechnung der Drehungslinie des Rubidiumtartrates herangezogen. Da jedoch die für diese Lösungen beobachteten Werthe mit den berechneten noch übereinstimmten, so glaubte Rimbach die Gleichartigkeit der Änderung der specifischen Drehung bis zur Maximalverdünnung, $[\alpha]_\infty$, annehmen zu können.

Inwieweit diese Voraussetzung zutrifft, darüber vermögen nur directe Beobachtungen an verdünnten Lösungen Aufschluss zu geben. In Hinblick auf die bei anderen Versuchen bereits erprobte Empfindlichkeit unseres Apparates glaubten wir an die Beantwortung dieser subtilen Frage herantreten zu dürfen.

In Folgendem führen wir zunächst in Ergänzung des bezüglich unseres Apparates in unserer ersten Mittheilung Gesagten weitere Details, sowie zur vollständigen Orientirung über die Empfindlichkeit des Polarisationsapparates eine ganze Versuchsreihe an.

Wir benützten zu unseren Versuchen denselben grossen Apparat von Schmidt und Haensch mit Lippich'schem Polarisator, der auch schon zu früheren Versuchen diente. Derselbe wurde reconstruirt und besitzt nunmehr ein dreitheiliges Gesichtsfeld, das in Bezug auf die Sicherheit der Einstellung den älteren Constructionen weit vorzuziehen ist. Auch die Beleuchtung des Theilkreises wurde insoferne verbessert, als sie gegenwärtig durch Glühlämpchen erfolgt, die nach dem Beobachter zu vollkommen gedeckt sind. Zur Trommelablesung diente eine kleine transportable Glühlampe von Hirschmann in Berlin von ungefähr der Form, wie die zu laryngoskopischen Untersuchungen verwendeten. Als Stromquelle wird nicht die Strassenleitung, sondern ein kleiner, sechszelliger Accumulator, ebenfalls von Hirschmann, benützt, der sich trefflich bewährt hat. Ein vor dem Apparat angebrachtes Schaltbrett ermöglicht es, die Lämpchen nach Bedarf ein- und auszuschalten und so alle störenden Lichteindrücke während der Beobachtung zu

vermeiden. An dem Theilkreis können 0°01, an der Trommeltheilung 0°001 abgelesen werden. Die Beobachtungen wurden sämmtlich in einem 0·5 *m*-Rohre mit Wasserbadmantel vorgenommen, in welchem die Temperatur mit Hilfe von durchströmendem Wasser leicht constant erhalten werden konnte. Die Verschlussplatten wurden durch federnde Hülsen festgehalten, wodurch jeglicher Druck auf das Glas, wie er bei Verschraubungen vorkommt, ausgeschlossen ist. Als giltige Zahlenwerthe wurde das Mittel aus einer grösseren Anzahl von Beobachtungen, die für jede Lösung nach 24- und 48stündigem Stehen vorgenommen wurden und wobei der Einfluss der Zeit sich nur ganz unbedeutend äusserte, angenommen. Die Übereinstimmung der einzelnen Ablesungen und damit die Empfindlichkeit des Apparates zeigt nachstehende Tabelle.

6·1771procentige Rubidiumtartratlösung.

Zeit	Halbkreis	Leeres Rohr		Volles Rohr		Differenz (*d*)		Drehungswinkel im Mittel
		rechts	links	rechts	links	rechts	links	
Nach 24 Stunden	I.	179·969	359·830	173·566	353·424	6·403	6·406	6·4021
		179·964	359·824	173·580	353·437	6·384	6·387	
		179·946	359·802	173·545	353·402	6·401	6·400	
	II.	359·958	179·814	353·545	173·402	6·413	6·412	
		359·941	179·800	353·550	173·408	6·391	6·392	
		359·955	179·814	353·537	173·395	6·418	6·419	
Nach 48 Stunden	I.	179·953	359·808	173·541	353·398	6·412	6·410	6·4035
		179·948	359·805	173·553	353·412	6·395	6·394	
		179·942	359·800	173·518	353·376	6·424	6·424	
		179·940	359·799	173·544	353·402	6·396	6·397	
	II.	359·950	179·811	353·566	173·427	6·384	6·384	
		359·955	179·815	353·550	173·408	6·424	6·427	
		359·960	179·820	353·570	173·429	6·390	6·391	
		359·950	179·809	353·549	173·406	6·401	6·403	

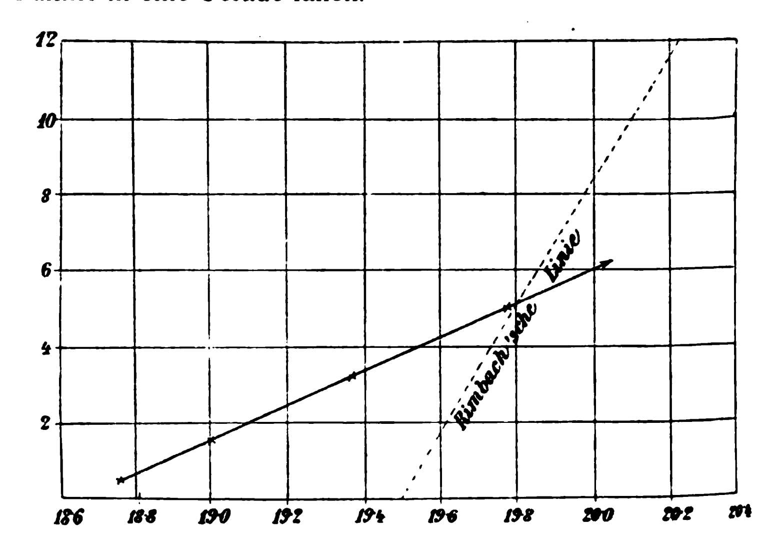
Wenn keine Schwankungen in der Lichtquelle (Přibram'sche Natriumlampe) auftraten, stimmten die Einzelablesungen bis in die Tausendstel überein. Eine Schlittenvorrichtung ermöglichte es, mit jeder Beobachtung die zugehörige Nullpunktsbestimmung zu verknüpfen.

Die nachstehende Tabelle enthält die für die Rubidiumtartratlösungen erhaltenen Zahlenwerthe für die specifische Drehung.

Tabelle III.

Procentgehalt p	$\alpha_D^{20°}$ $l = 0{\cdot}5\ m$	$[\alpha]_D^{20°}$	$[\alpha] = 25{\cdot}628 - 0{\cdot}06123\ q$ nach Rimbach berechnet	Differenz zwischen dem berechneten und beobachteten Werthe
10·2510	11·155	20·19	20·13	—0·06
8·5655	9·143	20·07	20·03	—0·04
6·1771	6·403	19·86	19·88	+0·02
5·1379	5·266	19 77	19·82	+0·05
3 2380	3·205	19·36	19·70	+0·34
1·5296	1·468	19·01	19·60	+0·59
0·5266	0·495	18·76	19·54	+0·79

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, findet somit unsere Voraussetzung, dass die Änderung der specifischen Drehung in verdünnten Lösungen eine andere ist, als nach der Rimbach'schen Gleichung zu erwarten wäre, ihre experimentelle Bestätigung. Trägt man von $6^0/_0$ ab die Procentgehalte und die correspondirenden Zahlen für die specifischen Drehungen in ein Coordinatennetz ein, so sieht man, dass die erhaltenen vier Punkte in eine Gerade fallen.



Rechnet man die Gleichung dieser Geraden aus den den Procentgehaltsgrössen 5·137 und 1·5296 entsprechenden Werthen, so erhält man den Ausdruck

$$[\alpha]_D^{20} = 39 \cdot 7508 - 0 \cdot 21063\, q,$$

worin aber, wie ausdrücklich bemerkt sein mag, um eventuelle Missverständnisse hintanzuhalten, die Zahl 39·7508 direct gefunden, mithin nicht die specifische Drehung des reinen Rubidiumtartrates darstellt. Für die beiden anderen Procentgehalte 3·238 und 0·5266 lassen sich mit Hilfe dieser Gleichung die correspondirenden specifischen Drehungen berechnen. Sie ergeben sich zu 19·37 und 18·80, was mit den aus der directen Beobachtung ermittelten Werthen 19·36 und 18·76 sehr gut übereinstimmt.

Combinirt man endlich die vorstehende Gleichung mit der von Rimbach aufgestellten, jedenfalls nur für concentrirtere Lösungen geltenden, so erhält man bei dem Procentgehalt 5·47 den Durchschnittspunkt der beiden Geraden. Diese Grösse lässt sich aber auch mit grosser Annäherung aus den für die Volumänderung gewonnenen Werthen abschätzen.

Diese Erfahrung vermag somit eine weitere Stütze für unsere Ansicht zu bieten, dass ein Parallelismus zwischen Volumänderung und der specifischen Drehung besteht.

Rimbach hat versucht, mit Hilfe der bei der optischen Untersuchung erhaltenen Grössen einen Zusammenhang mit der Änderung des elektrolytischen Dissociationsgrades zu erweisen. Zu diesem Behufe ermittelte er unter Zugrundelegung seiner Versuche über Rubidiumtartratlösungen durch Extrapolation die für die Maximal- ($[\alpha]_\infty$) und Minimalverdünnung ($[\alpha]_0$) geltenden specifischen Drehungen, um dann nach der Gleichung

$$n = 100 \frac{[\alpha]-[\alpha]_0}{[\alpha]_\infty-[\alpha]_0}$$ [1]

den optischen Dissociationsgrad berechnen zu können.

[1] Bezüglich der näheren Details dieser Gleichung verweisen wir auf die Rimbach'sche Abhandlung l. c.



Wir möchten nun unter Hinweis auf die von uns durchgeführten Bestimmungen darauf aufmerksam machen, dass die von Rimbach für $[\alpha]_\infty$ durch Extrapolation berechnete Zahl 19°51 den Thatsachen nicht entsprechen kann. Eher liesse sich noch aus der von uns für die verdünnten Lösungen abgeleiteten Gleichung ein Näherungswerth feststellen. Derselbe würde 18·69 betragen, was bereits eine Differenz von +0·82 (circa 4%) ausmacht. Allein auch die Annahme dieser durch Extrapolation erhaltenen Zahl halten wir unter Hinweis auf die Erfahrungen, die wir bei dem, dem Rubiumtartrat analogen Kaliumtartrat machten und über die wir bei einer anderen Gelegenheit berichten werden, für nicht zulässig.

Auffallend ist, dass Rimbach nur die Unsicherheit bei der Berechnung der Drehung für unendlich grosse Concentration (Minimalverdünnung) erwähnt; man muss darnach vermuthen, dass er einen etwaigen Irrthum bei der Extrapolation auf Maximalverdünnung für ausgeschlossen hält. Die vorliegenden Untersuchungen haben nunmehr erwiesen, dass derartige Berechnungen nicht zulässig sind. Nicht ebenso sicher können wir behaupten, dass die von Rimbach durch Extrapolation auf die Minimalverdünnung berechnete Grösse unzutreffend ist. Gewagt bleiben aber derartige Schlussfolgerungen immer; wir brauchen nur daran zu erinnern, dass Nicotin in wässeriger Lösung erst in der Nähe von 70% eine Zustandsänderung erfährt, bei einer Concentration also, die bei Rubidiumtartrat nicht erreicht wurde.

D. Änderung der specifischen Drehung.

Unsere Versuche an Nicotin haben bereits ergeben, dass die Drehungslinie nicht immer einen einheitlichen Verlauf haben muss. Indess konnte dieses Resultat mit Rücksicht auf die besonderen Schwierigkeiten, welche die Untersuchung des Nicotins bot, vielleicht noch nicht genügend sichergestellt erscheinen. Bei dem Rubidiumtartrat haben wir es aber mit einer Substanz zu thun, deren Untersuchung leicht und vollkommen vorwurfsfrei durchgeführt werden kann. Nach den gewonnenen Ergebnissen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass hier kein

gleichmässiger Verlauf der Drehungslinie stattfindet, dass wir es vielmehr mit zwei Geraden verschiedener Richtung zu thun haben, die sich einer einheitlichen Linie nicht subsummiren lassen.

Dies ist jedoch keine vereinzelte Erscheinung; es wiederholen sich derartige Verhältnisse, soweit wir bei Sichtung des einschlägigen Materials bisher überblicken konnten, ziemlich oft. Wir können daher auf Grund unserer Erfahrungen schon jetzt behaupten, dass es nicht zulässig ist, aus den Untersuchungen beliebiger Concentrationen Rückschlüsse auf die specifische Drehung der reinen activen Substanz zu ziehen, respective auf die Maximalverdünnung zu extrapoliren. Einzelne den concentrirteren Lösungen angehörende specifische Drehungen müssen sich nicht immer den Werthen für verdünntere Lösungen einfach anschliessen, sondern können auch einer Linie von ganz anderem Charakter angehören. Lässt man das bisher geübte Verfahren der Extrapolation gelten, so wird eine Voraussetzung der Rechnung zu Grunde gelegt, welche nicht immer zutrifft und wodurch insbesondere die Richtigkeit des durch Extrapolation erhaltenen Resultates in Frage gestellt werden kann.

Wir werden in der Folge Veranlassung haben, noch an manchen Beispielen nachzuweisen, dass die Variationen in dem Verlauf der Drehungslinien sehr mannigfaltig sein können und Knicke keineswegs zu den Seltenheiten gehören.

Der Gegenstand ist neu und erheischt desshalb eine Erweiterung der bisherigen Terminologie, welche ermöglichen soll, den einzelnen Thatsachen einen knappen und klaren Ausdruck zu verleihen.

Für die durch verschiedene Ursachen bedingte Änderung der specifischen Drehung, deren Möglichkeit heute allgemein anerkannt wird, schlagen wir die Bezeichnung »Allaxis« (ἀλλαγή, ἄλλαξις Änderung) vor. Dieser Name hat den Vortheil, mit verschiedenen Vorsilben verbunden und auch adjectivisch gebraucht werden zu können.

Versuchen wir über die bisher bekannten Fälle der Änderung der specifischen Drehung einen Überblick zu gewinnen, so ergibt sich Folgendes:

Zunächst sind jene Änderungen zu erwähnen, welche einheitlicher Natur sind und sich durch einen gleichmässigen Verlauf der Drehungslinie kennzeichnen. Wir möchten diesen Fall Isallaxis nennen (isallaktische specifische Drehung, isallaktische Drehungslinie, z. B. Rubidiumtartrat von 64 bis 6%, Nicotinlösung zwischen 100 bis 70%) und ausdrücklich hervorheben, dass nur isallaktische Drehungslinien theorische Bedeutung haben können. Eine Gerade ist zweifellos der Ausdruck eines isallaktischen Verlaufes. Bei Curven liegen die Verhältnisse nicht so klar und es ist desshalb nothwendig, eine weitere Eigenschaft der activen Substanz zur Erkennung eventueller Änderungen in der Lösung heranzuziehen. In dieser Hinsicht bieten die Volumverhältnisse ein wichtiges Kriterium dafür, ob isallaktische Drehungslinien vorliegen; der directe optische Beweis kann dann leicht in der Art geführt werden, dass mehrere in der Nähe der »kritischen« Concentration liegende Lösungen polarimetrisch bestimmt werden.

Wir kennen bereits eine grössere Anzahl von Beispielen, bei welchen Maxima und Minima der specifischen Drehung auftreten. Man hat den Verlauf der Drehungslinie in solchen Fällen, ungeachtet hier zweifellos Zustandsänderungen in der Lösung vorkommen, als einheitlich angesehen.

Nach dem Gesagten können derartige Linien aber nicht als isallaktisch bezeichnet werden, denn die vorhandenen Äste, die einen Durchschnittspunkt haben, gehorchen offenbar verschiedenen Gesetzen und wir möchten für einen solchen Verlauf die Bezeichnung »anisallaktisch« (Anisallaxis) vorschlagen. Wir erinnern in dieser Hinsicht an die Untersuchungen von Přibram[1] über verdünnte Rohrzuckerlösungen, welche ergeben haben, dass die Tollens'sche Drehungslinie für Zucker, obzwar sie das Auftreten eines Maximums berücksichtigt, für verdünntere Lösungen nicht mehr ganz zutrifft. Weitere Beispiele sind wässerige Nicotinlösungen oberhalb und unterhalb circa 4%, Kaliumtartrat in verdünnten Lösungen unterhalb 1%.

Es liegen jedoch die Verhältnisse nicht immer so, dass eine vollständige Richtungsänderung wie bei der Anisallaxis

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, XX. S. 1848.



Platz greift, es kann auch bloss eine mehr minder auffallende Abschwenkung von der einen Drehungslinie vorhanden sein. Derartigen Verhältnissen würde die Bezeichnung Parisallaxis (parisallaktischer Verlauf) entsprechen (Rubidiumtartrat oberhalb und unterhalb $5^0/_0$, wässerige Nikotinlösungen oberhalb und unterhalb $70^0/_0$). Namentlich deutlich werden derartige Erscheinungen hervortreten, wenn beide Drehungslinien Gerade sind, oder wenn wenigstens eine derselben einen geradlinigen Verlauf zeigt.

Es liessen sich wohl noch die anderen möglichen Fälle einer Änderung der specifischen Drehung besprechen, indess halten wir es für besser, damit zu warten, bis durch unsere diesbezüglichen experimentellen Studien ein weiteres Material für abschliessende Erörterungen gegeben sein wird.

Das Eine lässt sich wohl schon heute behaupten, dass die Drehungslinien nicht immer einheitlicher, sondern oft zusammengesetzter Natur sind; letztere wollen wir im Gegensatze zu isallaktischen Linien »heterallaktische« benennen. Der experimentellen Forschung bleibt die Aufgabe überlassen, den Nachweis zu führen, aus wie viel Stücken die bisher für einheitlich geltenden Drehungscurven bestimmter activer Lösungen zusammengesetzt sind (die Nikotindrehungslinie ist z. B. nach unseren bisherigen Untersuchungen dreitheilig, die Rubidiumtartratlinie zweitheilig).

Wenn man aber die Möglichkeit zugesteht, dass es heterallaktische Drehungslinien geben könne, so wird man bezüglich der Intra- und Extrapolationen bei denselben grosse Vorsicht beobachten müssen. Interpolationen werden bloss innerhalb des Verlaufes isallaktischer Linien zulässig sein; Extrapolationen werden stets gewagt bleiben, sofern nicht der Verlauf der benachbarten zweiten isallaktischen Linie bekannt ist. In diesem Falle verwandelt sich die Extrapolation eigentlich in eine Interpolation zwischen zwei Linien, die einen Durchschnittspunkt haben.

Viele heute noch als isallaktisch geltende Drehungslinien sind es bestimmt nicht. Tollens und Schmitz'sche[1] Rohr-

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, X. 1403 und 1415.

zuckercurven, Landolt's[1] Nikotincurve, Thomsen's Kaliumtartratcurven[2] etc. sind bloss scheinbar isallaktisch, sind pseudoisallaktisch. Aus derartigen Linien berechnete Gleichungen können wohl einen praktischen Werth besitzen, streng wissenschaftlichen Anforderungen genügen sie jedoch nicht.

Weitere Versuche zur Ermittlung pseudoisallaktischer Drehungslinien auf Grundlage von Volumänderungen in der Lösung sind bereits in Angriff genommen und wir behalten uns vor, hierüber zu berichten, sobald die einschlägigen Untersuchungen zum Abschlusse gelangt sein werden.

---

[1] Annal. der Chem. und Pharm., 189, 322.

[2] Journ. für prakt. Chemie, 34, N. F. S. 89.

Über Nitrosoproducte der Monoäther des Brenzcatechins

von

A. Pfob.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Mit Rücksicht auf die Bildung von stellungsisomeren Mononitrosoproducten aus dem Phloroglucindiäthyläther, welche Moldauer[1] beobachtet hat, schien es von Interesse zu sein, festzustellen, ob auch andere Phenoläther sich in analoger Weise verhalten. Deshalb habe ich das so leicht in tadellos reinem Zustande zu erhaltende Guajacol untersucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Verbindung war schon zu wiederholtenmalen Gegenstand von Versuchen. Herzig[2] erhielt beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in die ätherische Lösung des Guajacols neben Dioxyweinsäure ein Dinitroguajacol vom Schmelzpunkt 122—123° (uncorr.). Best[3] konnte bei Behandlung des Guajacols mit Nitrosilschwefelsäure kein Nitrosoproduct erhalten, sondern fand, dass unter Bildung harziger Zersetzungsproducte ein grosser Antheil des Guajacols unverändert bleibt.

Wie ich nun gefunden habe, entsteht eine Mononitrosoverbindung in sehr guter Ausbeute, und ich will in den folgenden Blättern über meine Erfahrungen berichten.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajacol liegt die Möglichkeit vor, dass die Bildung folgender Verbindungen eintritt:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 17, S. 462.

[2] Monatshefte für Chemie, 3, S. 825.

[3] Annalen für Chem. und Pharm., 255, S. 185.

I.	II.	III.	IV.
OH	O	OH	O
OCH_3	OCH_3	NO OCH_3	NOH OCH_3
NO	NOH		

Mit Rücksicht darauf, dass die beiden isomeren Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers als 3, 5-Diäthoxy-*p*-Chinon-4-monoxim, beziehungsweise als 3, 5-Diäthoxy-*o*-Chinon-2-Monoxim erkannt wurden,[1] war zu erwarten, dass auch aus dem Brenzkatechinmonomethyläther Oxime entstehen, die vom *p*-, respective *o*-Chinon abzuleiten wären und daher durch die Formeln II oder IV auszudrücken sind.

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Guajacol unter den von mir eingehaltenen Bedingungen entsteht nur ein Oxim, welches nach der Formel II constituirt ist; denn dieses als 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim zu bezeichnende Product ist identisch mit dem *p*-Nitrosoguajacol, welchest Best[2] aus dem *p*-Nitrosomethyl-*o*-Anisidin durch Einwirkung von Natronlauge erhalten hat. Die aus dem Guajacol direct erhaltene Verbindung gibt wie jenes bei Behandlung mit Hydroxylamin das Methoxychinondioxim, welches durch seinen bei 250° liegenden Schmelzpunkt identificirt wurde.

Aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim habe ich eine Reihe neuer Derivate dargestellt. Durch Einwirkung reducirender Agentien (wie Zinnchlorür) bildet sich ein nach der Formel

OH

OCH_3

NH_2

zusammengesetztes 2-Methoxy-4-Amidophenol, welches bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein diese Formel beweisendes Triacetylderivat liefert.

[1] Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, 18.

[2] Annalen der Chem. und Pharm., 255, S. 185.

Aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim konnte ich weiters durch Einwirkung von Kalilauge und Jodmethyl einen Oximäther erhalten, dem nachfolgende Constitution

O

OCH_3

$NOCH_3$

zuzuschreiben ist, da er bei Behandlung mit Zinnchlorür ein Amidoproduct liefert, welches mit dem aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim gewonnenen identisch ist. Daraus geht hervor, dass das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Guajacol als eine Isonitrosoverbindung (Oxim) zu betrachten ist, oder wenigstens in diesem Sinne zu reagiren vermag. Endlich wird bei Behandlung des 2-Methoxy-4-Amidophenols mit Wasser unter hohem Druck entsprechend der gegebenen Constitutionsformel eine kleine Menge des Monomethyläthers des 1, 2, 4-Trioxybenzols erhalten.

Durch diese Resultate erscheint die gegebene Formel II gerechtfertigt zu sein.

Darstellung des 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims.

Die Bildung eines Nitrosoproductes lässt sich sehr leicht erzielen, im Falle die Einwirkung von salpetrigsauren Salzen bei tiefer Temperatur und Gegenwart von Essigsäure auf die in Alkohol oder in Alkalien gelöste Substanz vorgenommen wird.

Bei Einhaltung der folgenden Verhältnisse gewinnt man das Product in befriedigender Ausbeute. Je 30 *g* Guajacol habe ich in circa 50 cm^3 absoluten Alkohols gelöst und dieser Lösung 15 *g* Eisessig zugegeben. Nachdem die Flüssigkeit in einer Kältemischung auf —2° C. abgekühlt war, wurde in dieselbe eine concentrirte Lösung von 21 *g* (100%) Kaliumnitrit mit der Vorsicht tropfenweise einfliessen gelassen, dass die Temperatur der Flüssigkeit niemals über 0° stieg. Schon der erste Tropfen der Nitritlösung ruft Verfärbung hervor. Die Lösung besitzt Anfangs eine schwach röthlichgelbe Farbe, die schliesslich, sobald alles Nitrit eingetragen, intensiv rothbraun

wird. Weder während des Eintragens, noch während längeren Stehens tritt Entwickelung von Stickoxyd ein. Zur Vollendung der Reaction ist es nämlich nothwendig, die Reactionsmasse bei niederer Temperatur etwa 12 Stunden sich selbst zu überlassen. Wird nach dieser Zeit mit circa 600 *cm*³ Eiswasser versetzt, so scheiden sich aus der Lösung fast sofort kleine nadelförmige Kryställchen *(A)* aus, die in eine dunkle schmierige Masse eingebettet erscheinen und welche von der wässerigen Flüssigkeit *(B)* durch Absaugen getrennt werden. Die Ausscheidung *A* wird erstlich mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser farblos erscheint, und hierauf über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das getrocknete Rohproduct wird dann mit absolutem Äther extrahirt, wodurch eine amorphe, harzige, unlösliche Masse entfernt werden kann. Die noch immer dunkel gefärbte, ätherische Flüssigkeit liefert nach der theilweisen Verflüchtigung des Lösungsmittels beim Stehen das Oxim in Form von gelbbraunen Krystallkrusten, deren Reinigung durch neuerliches Auflösen in Äther und Behandlung der Lösung mit Thierkohle erzielt werden kann. Nach öfterem Umkrystallisiren erhielt ich endlich das reine Oxim in Form kleiner gelblichweisser Nadeln. Nach diesem Verfahren erhält man aus 100 *g* Guajacol circa 65 *g* Rohproduct, aus welchem circa 40 *g* der reinen Verbindung erhalten werden.

Die Flüssigkeit *B* gibt beim Schütteln mit Äther an denselben eine ganz kleine Menge des Oxims ab. Ich habe mich vergeblich bemüht, aus dieser dunkelbraun gefärbten Lösung charakterisirbare Producte zu erhalten. Beim Eindampfen scheiden sich tiefbraun gefärbte, vollständig amorphe, noch etwas nach unverändertem Guajacol riechende Massen ab, die allen Reinigungsversuchen widerstanden.

Das Nitrosoproduct ist in Alkohol, Essigäther und Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Äther und Benzol nehmen die Verbindung etwas schwieriger auf. In Ligroin ist sie nahezu unlöslich. Wasser löst erst in der Siedehitze, und scheint sich diese Lösung theilweise zu zersetzen; dieselbe wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt sich die Substanz

bei 150° dunkel zu färben und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne verflüssigt zu werden. Beim langsamen Abdunsten einer ätherischen Lösung erhält man das Oxim nicht selten in prächtig glänzenden, gelb gefärbten, prismatischen Krystallen.

Die Analysen,[1] die mit der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_7NO_3$ gerechnet werden konnte.

I. 0·2963 *g* Substanz gaben 0·5890 *g* Kohlensäure und 0·1149 *g* Wasser.
II. 0·2173 *g* Substanz gaben 0·4306 *g* Kohlensäure und 0·0905 *g* Wasser.
III. 0·2159 *g* Substanz gaben 0·4366 *g* Kohlensäure.
IV. 0·2080 *g* Substanz gaben 17 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 753·1 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	54·20	54·04	55·11	—	54·90
H	4·27	4·60	—	—	4·57
N	—	—	—	9·47	9·15

Die Methoxylbestimmung, die nach der Methode von Zeisel vorgenommen wurde, ergab:

0·2134 *g* Substanz gaben 0·3250 *g* Jodsilber, das entspricht

In 100 Theilen:

		Berechnet
OCH_3	20·02	20·26

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung des Kalisalzes und der Acetylverbindung controlirt.

Kaliumsalz. Bei Zugabe einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung zur concentrirten alkoholischen Lösung des Oxims scheidet sich sofort ein feurig purpurrothes, schön krystallisirtes Salz ab, welches nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol getrocknet wurde. Das Salz ist in Wasser

[1] Die Substanz ist schwierig zu verbrennen, und daher kommt es auch, dass die Analysen I und II einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergaben. Die Verbrennung III wurde mit Bleichromat im Bajonnetrohr vorgenommen; dieselbe lieferte einen richtigen Werth für Kohlenstoff; leider ging die Wasserstoffbestimmung durch einen unglücklichen Zufall verloren.

sehr leicht mit hellrother Farbe löslich, in Alkohol dagegen nahezu unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt es sich unter Verpuffung. Die Kaliumbestimmung, mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt, lieferte einen Werth, welcher mit dem aus der Formel $C_7H_6KNO_3$ gerechneten in vollkommener Übereinstimmung steht.

0·2132 *g* Substanz gaben 0·0970 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

		Berechnet
K	20·46	20·42

Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt. Auf Zugabe einer Quecksilberchloridlösung fällt ein orangeroth gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Beim Erhitzen des trockenen 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims mit circa der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid auf die Siedetemperatur desselben findet Bildung einer Acetylverbindung statt, welche nach dem Erkalten der Masse in nadelförmigen Krystallen ausfällt.

Nach dem Abdestilliren des Anhydrides wurde der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält die Acetylverbindung schliesslich in Form eines lockeren Haufwerkes, welches aus feinen glanzlosen Krystallbüscheln besteht, die eine schwachgelbe Farbe besitzen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 156—158° C. (uncorr.). Dabei findet Zersetzung statt. Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachte Verbindung ergab Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass in das 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim ein Acetylrest eingetreten ist.

0·1978 *g* Substanz gaben 0·4016 *g* Kohlensäure und 0·0814 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	55·36	55·38
H	4·57	4·61

Die Methoxyl- und die Acetylbestimmung ergaben Werthe, welche mit der aus der Formel

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup\;\diagdown\;OCH_3 \\ \vdots\qquad\vdots \\ \diagdown\;\diagup \\ NO(C_2H_3O) \end{array}$$

gerechneten in Einklang stehen.

I. 0·2002 *g* Substanz gaben 0·2352 *g* Jodsilber.
II. 0·3586 *g* Substanz neutralisirten 18·1 cm^3 zehntelnormaler Kalilauge, entsprechend 0·0774 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
OCH_3	15·56	—	15·89
C_2H_3O	—	21·58	22·05

Einwirkung von Hydroxylamin.

Trägt man in die alkoholische Lösung des 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims (2 Theile) eine concentrirte wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Theil) ein, wie dies Best angegeben hat, so scheidet sich beim Stehen nach einigen Stunden eine reichliche Menge einer fast rein weissen, krystallisirten Ausscheidung ab. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Siedehitze löslich ist, gereinigt und bildet gelblichweisse, seidenglänzende Krystallnadeln, die in Wasser ganz unlöslich sind, leicht aber von Alkalien und auch von Äther gelöst werden. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sich die Substanz bei circa 245° braun und schmilzt zwischen 249—251° C. unter plötzlichem lebhaften Aufschäumen. Alle diese Eigenschaften führt Best als charakteristisch für das Methoxychinondioxim an, so zwar, dass an der Identität meines Productes mit demselben kein Zweifel bestehen kann. Überdies ergab eine Stickstoffbestimmung, die mit der vacuumtrockenen Substanz vorgenommen wurde, einen Gehalt, welcher mit dem aus der Formel $C_6H_3(OCH_3)(NOH)_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmt.

0·1713 *g* Substanz gaben 25·3 *cm*³ Stickstoff bei 744·8 *mm* und 22° C.

In 100 Theilen:

		Berechnet
N	16·34	16·66

In Folge der Bildung des Methoxychinondioxims aus meiner Substanz, welche durch directe Einwirkung von salpetriger Säure auf das Guajacol hervorgegangen ist, erscheint die Identität des *p*-Nitrosoguajacols mit dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim sichergestellt zu sein.

2-Methoxy-4-Amidophenol.

Die Bildung dieser Verbindung aus dem Nitrosoguajacol vollzieht sich ausserordentlich glatt bei Anwendung von Zinnchlorür als Reductionsmittel. Zur Darstellung trägt man in die mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung des 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims eine concentrirte, mit etwas Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung von Zinnchlorür ein. Die Reaction findet schon in der Kälte statt, und so wie eine Spur des Chlorides im Überschuss eingetragen ist, entfärbt sich die gelbgefärbte Lösung vollständig. Die mit Wasser stark verdünnte Reactionsflüssigkeit wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit.

Die völlig farblose, vom Schwefelzinn abgesaugte Lösung muss ihrer Luftempfindlichkeit wegen im Vacuum abdestillirt werden. Bei entsprechender Concentration scheiden sich farblose Krystallnadeln des Chlorhydrates ab. Dieselben wurden zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch Zugabe von Äther aus dieser Lösung ausgefällt.

So dargestellt bildet das 2-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat eine vollkommen weisse Substanz. Ihre wässerige Lösung gibt auf Zusatz von verdünntem Ätzkali eine prächtig intensiv violette Farbenreaction. Bei längerem Stehen färbt sich die Lösung allmälig dunkler und nimmt schliesslich eine Missfarbe an. Die Base liess sich der leichten Zersetzlichkeit halber nicht in freiem Zustande abscheiden, und daher habe ich das im Vacuum getrocknete, krystallwasserfreie Chlorhydrat direct der Analyse unterworfen.

Ich erhielt dabei Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_3(OH)(OCH_3)NH_2+HCl$ gerechneten völlig übereinstimmten.

I. 0·3321 *g* Substanz gaben 0·5789 *g* Kohlensäure und 0·1710 *g* Wasser.
II. 0·2027 *g* Substanz gaben 0·1680 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	47·54	—	48·00
H	5·72	—	5·66
Cl	—	20·28	20·00

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·2176 *g* Substanz gaben 0·295 *g* Jodsilber, entsprechend:

In 100 Theilen:

		Berechnet
OCH_3	17·96	17·71

Das 2-Methoxy-4-Amidophenol liefert, wie Eingangs erwähnt, bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein

Triacetylderivat

OC_2H_3O, OCH_3, $N(C_2H_3O)_2$.

Zur Darstellung desselben genügt es, das gut getrocknete Chlorhydrat mit etwa der zehnfachen Menge des Anhydrids längere Zeit auf 130—140° zu erhitzen. Sobald die Entwicklung von Chloracetyl ihr Ende erreicht hat, was nach circa 2—3 Stunden der Fall ist, wird im Vacuum abdestillirt. Der hinterbleibende braungelb gefärbte, zähe Rückstand erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Behufs Reindarstellung wird derselbe in absolutem Äther gelöst. Die mit Thierkohle geschüttelte Lösung liefert nach dem Verjagen des Äthers ein gelblichweisses Product. Die Lösung desselben in Benzol wird mit Ligroin bis zum Eintritt einer schwachen Trübung versetzt.

Beim Stehen scheiden sich nun nach einiger Zeit völlig farblose oder schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen aus. Die Acetylverbindung ist in Alkohol, Benzol und Essigäther sehr leicht, etwas schwieriger in Äther löslich. Ligroin nimmt nur geringe Quantitäten derselben in der Siedehitze auf. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde zu 101° (uncorr.) gefunden.

Die Verbrennung ergab die mit der vorhin gegebenen Formel übereinstimmenden Werthe:

0·2043 *g* Substanz gaben 0·4388 *g* Kohlensäure und 0·100 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	58·58	58·87
H	5·43	5·66

Die Acetyl- und Methoxylbestimmungen, welche für die gegebene Constitution beweisend sind, ergaben:

I. 0·2389 *g* Substanz verbrauchten 27·5 cm^3 Kalilauge (1 cm^3 0·00556), entsprechend 0·1152 *g* Acetyl.

II. 0·2482 *g* Substanz gaben 0·2300 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C_2H_3O	48·23	—	48·68
CH_3O	—	12 23	11·69

Bei Behandlung des Acetylproductes mit Salzsäure wird unter Abspaltung von Essigsäure wieder das Chlorhydrat des 2-Methoxy-*p*-Amidophenols zurückgebildet, welches beim langsamen Abdunsten der stark eingeengten Lösung sich nicht selten in grossen Prismen abscheidet, die sich jedoch sehr bald graugrün färben.

Einwirkung von Wasser auf das 2-Methoxy-4-Amidophenol.

Durch Erhitzen des Trioxyamidobenzols mit Wasser auf 150—160° C. hat Oettinger[1] das 1, 2, 3, 5-Phentetrol erhalten. Eine ähnliche Spaltung bei meinem Chlorhydrat vorausgesetzt,

[1] Monatshefte für Chemie, 16, S. 248.

müsste den 2-Methyläther des Oxyhydrochinons, der von Will[1] beschrieben wurde, liefern.

Bei mehrstündigem Erhitzen des 2-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrates mit der 25fachen Menge Wassers auf die Temperatur von 150—160° in der Pfungst'schen Röhre trat eine theilweise Zersetzung ein. Die Reactionsflüssigkeit besitzt eine braungelbe Farbe, und lässt sich derselben mit Äther eine Substanz entziehen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine tiefbraun gefärbte Masse, welche an Ligroin in der Siedehitze eine Substanz abgibt, die sich aus demselben in Form kleiner Krystallblättchen abscheidet. Dieses nur in kleinen Quantitäten gewonnene Product ist in Kalilauge mit blaugrüner Farbe löslich, erwies sich als stickstofffrei und zeigte einen zwischen 79—81° liegenden Schmelzpunkt.

Will gibt den Schmelzpunkt des 2-Methyläthers des Oxyhydrochinons zu 84° an. Demnach scheint es, dass die Zersetzung des Amidoguajacols in der erwarteten Art wenigstens theilweise eingetreten ist. Die Menge dieses Oxyhydrochinonäthers war zu gering, um eine Analyse ausführen zu können.

Die nach dem Ausschütteln mit Äther rückbleibende, wässerige Lösung liefert nach dem Eindampfen eine reichliche Krystallisation eines Chlorhydrates, welches jedoch kein unverändertes 2-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat ist, da dasselbe mit Kalilauge nicht mehr die charakteristische violette Farbenreaction liefert. Auf die nähere Untersuchung dieses Productes bin ich nicht eingegangen.

2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoximäther.

Es gelingt nicht leicht, diesen Äther in grösseren Quantitäten herzustellen, da bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Jodmethyl auf das 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim der grösste Theil desselben unter Bildung harziger, dunkelbraun gefärbter Producte zersetzt wurde.

Am zweckmässigsten erwies sich die Darstellung nach dem folgenden Verfahren: Die methylalkoholische Lösung des Nitrosoproductes (1 Mol.) wird mit frisch bereitetem Kalium-

[1] Berl. Ber., 21, S. 606.



methylat (1 Mol.) versetzt. Hierauf wird der Alkohol so weit abdestillirt, dass eine feuchte Salzmasse zurückbleibt, welche in Äther vertheilt und mit überschüssigem Jodmethyl in eine Röhre eingeschlossen wird. Nach vierstündigem Erhitzen auf 100° war in den Röhren eine braune, schmierige Masse abgeschieden, während der Äther eine dunkelgelbe Farbe angenommen hatte. Der im Wasser vertheilte Röhreninhalt wurde nun wiederholt mit grösseren Ätherquantitäten ausgeschüttelt. Die dunkelbraungelb gefärbte, ätherische Lösung schüttelte man zur Entfernung eines amorphen Nebenproductes mit Wasser, dem etwas Kalilösung zugesetzt wurde, so lange aus, bis sie fast farblos wird. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine hellgelb gefärbte, krystallinische Masse, die, in Benzol gelöst, nach dem Versetzen mit Ligroin bis zum Eintreten einer schwachen Trübung, beim Stehen den Oximäther in Form gelblichweisser, glanzloser Krystalle abschied. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Substanz liegt zwischen 105—106° (uncorr.).

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwierig dagegen in Wasser. Die Analyse ergab die für die eingangs gegebene Formel berechneten Werthe:

0·2155 *g* Substanz gaben 0·4517 *g* CO_2 Kohlensäure und 0·1153 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	57·16	57·50
H	5·93	5·39

Die Methoxylbestimmung zeigt den Gehalt von zwei OCH_3-Resten an:

0·237 *g* Substanz gaben 0·6266 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
OCH_3	35·03	37·12

Diese Verbindung charakterisirt sich als ein Oximäther dadurch, dass sie bei der Einwirkung von Zinnchlorür unter Abspaltung von Methylalkohol in das Chlorhydrat des 2-Methoxy-4-Amidophenols übergeht. Die Darstellung und Reinigung

des Reactionsproductes habe ich in derselben Weise, wie dies früher beschrieben wurde, vorgenommen.

Das reine, aus diesem Oximäther gewonnene Chlorhydrat zeigte alle Eigenschaften des aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim durch Reduction gewonnenen Amidoproductes.

Die Methoxylbestimmung, die hier ausschlaggebend ist, ergab:

0·2124 *g* Substanz gaben 0·2813 *g* Jodsilber, entsprechend:

In 100 Theilen:

		Berechnet
OCH_3	17·55	17·71

Durch die beschriebenen Reactionen und Umsetzungen erscheint einerseits die Identität der Producte, welche auf verschiedene Weise aus dem *p*-Nitrosomethyl-*o*-Anisidin und aus dem Guajacol erhalten wurden, festgestellt, und anderseits erscheint die Constitution der von mir dargestellten Umsetzungsproducte gegeben.

Um eventuell zu einem isomeren Nitrosoproduct eines Monoäthers zu gelangen, habe ich noch die

Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Brenzcatechinmonoäthyläther

vorgenommen, konnte aber auch in diesem Falle nur die Bildung eines Oxims beobachten. Die Darstellung und Reinigung des offenbar als 2-Äthoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim anzusprechenden Productes führt man ganz in derselben Weise durch, wie dies beim Guajacol beschrieben wurde. Die Ausbeuten an dem Nitrosoproduct sind wesentlich geringer als wie im früheren Falle. Das gereinigte 2-Äthoxy-4-Monoxim stellt lebhaft glänzende, stark lichtbrechende, hellgelb gefärbte Krystallnadeln dar, die in Alkohol, Essigäther und Benzol leicht löslich sind. Auch in Alkalien ist die Verbindung mit feurig-rothgelber Farbe löslich; aus dieser Lösung fällt durch weitere Zugabe concentrirter Laugen ein grün gefärbtes, krystallisirtes Kalisalz aus: Beim Erhitzen zersetzt sich das Nitrosoproduct, ohne zu schmelzen.

Die Analysen der exsiccatortrockenen Substanz lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_8H_9NO_3$ gerechnet werden konnte:

I. 0·2182 *g* Substanz gaben 0·4604 *g* Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.
II. 0·2102 *g* Substanz gaben 15·5 *cm*³ Stickstoff bei 754 *mm* und 16·5° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	57·51	—	57·49
H	5·11	—	5·39
N	—	8·58	8·38

Die Äthoxylbestimmung ergab ein Resultat, welches bewies, dass das 1-Äthoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim einen OC_2H_5-Rest enthält:

0·2067 *g* Substanz gaben 0·2930 *g* Jodsilber, entsprechend:

In 100 Theilen:

		Berechnet
OC_2H_5	27·26	26·95

Am Schlusse dieser Untersuchung sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für seine liebenswürdige Unterstützung bei derselben meinen ergebensten Dank zu sagen.

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(III. Abhandlung)

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

I. Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.

Es wurde bereits von dem Einen von uns mitgetheilt, dass sich aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre ein phenolartiger Körper, das Pinoresinol, isoliren lässt, welcher Substanz[1] die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ zugeschrieben wurde.

Um diesen Körper zur Krystallisation zu bringen, ist es nothwendig, das Kaliumsalz desselben möglichst rein darzustellen, aus welchem sich durch Zersetzung der wässerigen Lösung mit einer Säure das freie Resinol leicht rein gewinnen lässt. Aus einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung dieses Pinoresinols scheiden sich dann beim Erkalten sehr schöne, grosse, wasserhelle Krystalle in reichlicher Menge aus, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen werden. Ebenso kann aber auch durch Verdünnen der alkoholischen Lösung des Resinols mit so viel Wasser, dass gerade eine geringe Trübung entsteht, dasselbe sehr leicht krystallisirt erhalten werden.

Das nach beiden Krystallisationsmethoden erhaltene Product schmilzt scharf bei 122°.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

[1] Monatshefte für Chemie, XV, S. 505.

I. 0·4067 *g* Substanz gaben 0·9844 *g* Kohlensäure und 0·2130 *g* Wasser.

II. 0·3185 *g* Substanz gaben 0·7715 *g* Kohlensäure und 0·1675 *g* Wasser.

III. 0·397 *g* Substanz gaben 0·964 *g* Kohlensäure und 0·207 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden:		
	I	II	III
C........	66·00	66·06	66·14
H	5·81	5·84	5·79

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die Formel $C_{19}H_{20}O_6$ berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$
C........	66·06	66·28
H........	5·81	5·81

Nach diesen Resultaten der Elementaranalyse ist es nöthig, die früher[1] aufgestellte Formel für das Pinoresinol zu rectificiren und für dasselbe statt $C_{18}H_{18}O_6$ die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_6$ anzunehmen.

Die Bestimmung der Moleculargrösse wurde nach der Raoult'schen Methode mit dem Depressimeter von Eykmann ausgeführt und als Lösungsmittel synthetisches Phenol verwendet (Constante = 76).

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{19}H_{20}O_6$
1.	18·024	0·2115	1·173	0·262°	340	344
2.	18·024	0·4235	2·349	0·552°	323	

[1] Monatshefte für Chemie, XV. Bd., S. 505.

Herr Prof. A. Heimerl hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung des Pinoresinols vorzunehmen und theilt uns darüber Nachfolgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $0\cdot8688_6 : 1 : 0\cdot3817_3$

Beobachtete Flächen: $P = (110)$,
$y = (120)$,
$o = (101)$,
$x = (100)$,
$r = (021)$,
$q = (121)$.

Eine die Kante zwischen 100 und 101 abstumpfende, winzige Fläche (eines anderen Querprismas) beobachtete ich einmal; sie konnte aber nicht gemessen werden.

Der Habitus der Krystalle ist entweder ein kurz prismatischer oder ein verlängert prismatischer; im letzteren Falle sind die Krystalle nach der von vorne nach hinten gehenden Längsaxe gestreckt.

Nachdem das Pinoresinol in einem so grossen Grade der Reinheit vorlag, liess sich vermuthen, dass für die Methylzahlen sich besser stimmende Werthe ergeben würden, als einer von uns früher angegeben hatte, allein wie nachstehende Zahlen zeigen, trug die Reinheit der Substanz nichts zur Erhöhung der bereits früher publicirten Methylzahlen bei.

I. $0\cdot3945\,g$ Substanz gaben $0\cdot4776\,g$ Jodsilber.
II. $0\cdot2953\,g$ Substanz gaben $0\cdot3678\,g$ Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4(OCH_3)_2$
	I.	II.	
CH_3......	$77\cdot2$	$79\cdot3$	$87\cdot20$

II. Das Überwallungsharz der Fichte.

Es war von Interesse, zu ermitteln, ob sich nicht auch aus dem Harz der Fichte, in dem bereits Paracumarsäure nachgewiesen wurde, ein Resinol isoliren lässt.

Es gelingt dies, indem man die alkoholische Harzlösung mit Ätzkali behandelt, wobei man nach der Methode, die bereits in der zweiten Abhandlung[1] beschrieben wurde, ein sehr schön krystallisirtes Kaliumsalz erhält, welches die Methylzahl 64 hat. (Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6K_2$ $CH_3 = 71$.)

Aus diesem Salz scheidet sich beim Zersetzen der reinen wässerigen Lösung mit einer Säure das Resinol als eine weisse, harzartige Masse aus, die sich leicht zu langen, silberglänzenden Fäden ausziehen lässt und ähnlich wie gebleichter Schellack aussieht. Beim längeren Kneten des Körpers zerfällt er unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver und ebenso zeigt auch das Resinol der Föhre und das erst später zu beschreibende Resinol der Lärche das gleiche Verhalten.

Das durch Zersetzen der Kaliumverbindung dargestellte Product wurde aus Alkohol sehr schön krystallisirt erhalten. Dasselbe schmilzt bei 122° und gab, bei 105° getrocknet, bei der Analyse nachstehende Resultate:

I. 0·3616 *g* Substanz gaben 0·8744 *g* Kohlensäure und 0·1895 *g* Wasser.

II. 0·4319 *g* Substanz gaben 1·0482 *g* Kohlensäure und 0·2322 *g* Wasser.

III. 0·4405 *g* Substanz gaben 1·0667 *g* Kohlensäure und 0·2330 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C........	65·95	66·19	66·04
H........	5·82	5·97	5·88

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$
C........	66·06	66·28
H........	5·89	5·81

Die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung ergab bei Anwendung von Phenol als Lösungsmittel folgende Werthe:

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 505.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{19}H_{20}O_6$
1.	17·4696	0·3812	2·182	0·49°	338	344
2.	17·4696	0 6572	3·761	0·88°	325	
3.	16·7314	1·3049	7·799	1·726°	343	
4.	16·7314	1·8407	11·001	2·591°	322	

Nach den Resultaten der Elementaranalyse und den Moleculargewichtsbestimmungen hat das aus dem Harz der Fichte hergestellte Resinol die Formel $C_{19}H_{20}O_6$.

Auch zeigt dieses Resinol alle Eigenschaften des Pinoresinols und ist also identisch mit diesem anzusehen.

Diacetylpinoresinol.

Um die Identität dieser zwei Substanzen noch weiters zu beweisen, wurde durch Kochen des Kalisalzes des Resinols der Fichte mit Essigsäureanhydrid das Acetylproduct desselben hergestellt. Dasselbe zeigt genau den Schmelzpunkt 164° des Diacetylproductes des Resinols der Schwarzföhre und lieferte bei der Elementaranalyse nachstehende Resultate.

0·3381 *g* Substanz gaben 0·8020 *g* Kohlensäure und 0·1789 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_6(C_2H_3O)_3$
C........	64·69	64·48	63·83
H........	5·87	5·60	5·53

Die Analysenresultate stimmen zwar gut für ein Diacetylpinoresinol, es wurde aber doch noch eine Verseifung des Acetylproductes vorgenommen und die mit Phosphorsäure freigemachte und im Dampfstrome überdestillirte Essigsäure titrirt.

0·2995 *g* Substanz gaben ein saures Destillat, das 13·4 cm^3 Natronlauge (1 cm^3 = 0·0046367 *g* NaOH) verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		2 Acetyl	3 Acetyl
Acetyl	22·27	20·1	27·45

Es liegt daher ein Diacetylproduct vor.

Wir haben natürlich auch untersucht, wie sich das Pinoresinol bei der Einwirkung von Kalilauge und nachheriger Neutralisation mit Phosphorsäure verhält und folgendes Resultat gefunden:

0·3844 *g* Pinoresinol gaben nach halbstündigem Kochen mit 10procentiger Kalilauge und Ansäuern mit Phosphorsäure ein saures Destillat, welches zur Neutralisation 0·8 cm^3 Natronlauge (1 cm^3 = 0·004648 *g* NaOH) verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden
Acetyl	1·04

Dimethylpinoresinol.

Weiters wurde noch der Dimethyläther des Resinols der Fichte hergestellt, und zwar ganz in derselben Weise, wie dies bereits in einer früheren Abhandlung[1] erwähnt ist. Als Ausgangsmaterial wurde ganz reines, bei 122° schmelzendes Resinol genommen und der erhaltene Dimethyläther mehrere Male mit absolutem Alkohol umkrystallisirt und wurde so in sehr schönen, grossen, weissen Blättchen erhalten, die bei 98° schmelzen. Es wurde in der oben citirten Arbeit der Schmelzpunkt dieser Verbindung mit 94° angegeben.

Die Analysenresultate des jetzt dargestellten Äthers stimmen gut mit den berechneten Werthen, während dies früher nicht der Fall war.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 505.

0·3493 *g* Substanz gaben 0·8669 *g* Kohlensäure und 0·2071 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4(OCH_3)_2$
C	67·67	67·74
H	6·58	6·45

Die Bestimmung der Methylzahl ergab folgenden Werth.

0·433 *g* Substanz gaben 1·024 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_4$
CH_3	151	161

Diäthylpinoresinol.

Dieser Äther wurde durch Lösen von Pinoresinolkalium in Methylalkohol und Zugabe von Kalihydrat und Äthyljodid gewonnen. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie beim Dimethyläther. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Product in sehr schönen, langen, weissen Nadeln, die bei 118° schmelzen. Der Äther ist unlöslich in verdünnter Kalilauge.

Die Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz ergab nachstehende Zahlen:

I. 0·4144 *g* Substanz gaben 1·0511 *g* Kohlensäure und 0·2665 *g* Wasser.
II. 0·3657 *g* Substanz gaben 0·9247 *g* Kohlensäure und 0·2323 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4(OC_2H_5)_2$
C	69·17	68·96	68·99
H	7·14	7·05	7·00

Die Äthoxylbestimmung ergab:

0·3673 *g* Substanz gaben 0·7921 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2(OC_2H_5)_2(OCH_3)_2$
$C_2H_5+CH_3$	189	220

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Pinoresinol.

Um die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Pinoresinol zu studiren, wurde dasselbe in Eisessig gelöst, diese Lösung auf —20° abgekühlt und dann ebenfalls gekühlte Salpetersäure hinzugefügt. Es findet bei circa —15° eine ziemlich heftige Reaction statt und es erstarrt der Eprouvetteninhalt nach kurzer Zeit zu einer festen krystallinischen Masse.

Dieselbe wurde möglichst rasch mittelst einer Saugplatte, auf die Asbest gelegt wurde, abgesaugt und die Vorsicht gebraucht, dass der Trichter auch während des Filtrirens von einer Kältemischung umgeben war. Die so gewonnene Substanz wurde zuerst mehrere Male mit verdünnter Essigsäure, dann zweimal mit Petroleumäther umkrystallisirt und so sehr schöne, grosse, goldglänzende Krystalle erhalten, die der Pikrinsäure sehr ähnlich sind und bei 122° schmelzen.

Das Product ist aber nicht Pikrinsäure, da es Methoxyl enthält. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Pottasche oder Kalihydrat gibt es schwer lösliche Kaliumverbindungen.

Seide und die Epidermis wird durch das Nitroderivat intensiv gelb gefärbt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz wurde bei den Bestimmungen I und II im Bajonnetrohr mit Kupferoxyd, bei Analyse III im offenen Rohre vorgenommen.

I. 0·2182 *g* Substanz gaben 0·3193 *g* Kohlensäure und 0·058 *g* Wasser.

II. 0·3751 *g* Substanz gaben 0·5279 *g* Kohlensäure und 0·1029 *g* Wasser.

III. 0·3888 *g* Substanz gaben 0·5675 *g* Kohlensäure und 0·1079 *g* Wasser.

IV. 0·2412 *g* Substanz gaben 26 cm^3 Stickstoff bei 16° und 752 *mm*.

V. 0·3681 *g* Substanz gaben 42·6 cm^3 Stickstoff bei 19° und 746 *mm*.

VI. 0·4655 *g* Substanz gaben 52 cm^3 Stickstoff bei 19° und 760 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C........	39·90	40·00	39·83	—	—	—
H........	2·99	3·17	3·08	—	—	—
N........	—	—	—	12·43	13·01	12·83

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel $C_7H_6O_6N_2$ berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_7H_6O_2(NO_2)_2$
C........	39·91	39·25
H........	3·08	2·80
N........	12·75	13·08

Die Moleculargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode mit Phenol vorgenommen, lieferte die Zahl 291.

Die Bestimmung der Methylzahl im Nitroproduct ergab folgende Daten:

I. 0·362 *g* Substanz gaben 0·3495 *g* Jodsilber.

II. 0·278 *g* Substanz gaben 0·2725 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2OH(NO_2)_2OCH_3$
	I	II	
CH_3.....	67·4	62·5	70·1

Durch Einwirkung von Pottasche auf die wässerige Lösung des Nitroproductes wurde das Kaliumsalz in schönen, rothen Nadeln erhalten, die, bei 110° getrocknet, bei der Analyse nachstehenden Werth für das Kalium ergaben:

0·583 *g* Substanz gaben 0·1833 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2OK$
K	15·27	15·47

Das Baryumsalz des Nitroproductes wurde durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit Baryumcarbonat in schönen, rothen Nadeln erhalten.

Die Baryumbestimmung ergab:

0·4151 *g* Substanz gaben 0·1621 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2O)_2Ba$
Ba	22·95	24·33

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf den Nitrokörper liess sich ein Amidoproduct herstellen. Die Reaction verlief sehr heftig und das Nitroproduct war in kürzester Zeit vollständig gelöst.

Beim Versetzen der Lösung mit concentrirter Salzsäure erstarrte die ganze Masse zu einem Brei von Krystallen, der abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Amidoproduct wieder in sehr wenig Wasser gelöst und dann mit 3—4 Theilen concentrirter Salzsäure versetzt. Die so erhaltenen schneeweissen Krystalle wurden im Vacuum über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet.

Im Brunnenwasser löst sich das Amidoproduct mit rother Farbe. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so scheiden sich nach ganz kurzer Zeit reichliche Mengen von rothen Krystallen aus.

Nachdem es nicht möglich war, aus dem Zinndoppelsalz die salzsaure Verbindung herzustellen, wurde die Analyse des bei 100° getrockneten Zinndoppelsalzes vorgenommen und hiebei folgende Zahlen erhalten:

I. 0·3363 *g* Substanz gaben 0·2348 *g* Kohlensäure und 0·0984 *g* Wasser.

II. 0·3779 *g* Substanz gaben 22·8 cm^3 Stickstoff bei 22°5 und 754 *mm*.

III. 0·444 *g* Substanz gaben 0·5845 *g* Chlorsilber.

IV. 0·3209 *g* Substanz gaben 0·1106 *g* Zinnsäure.

V. 0·4669 *g* Substanz gaben 0·170 *g* Zinnsäure.

In 100 Theilen

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	19·03	—	—	—	—
H	3·25	—	—	—	—
N	—	6·73	—	—	—
Cl	—	—	32·57	—	—
Sn	—	—	—	27·10	27·20

	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\(NH_2)_2\end{cases}.2HCl.SnCl_2+H_2O$
C	19·35
H	3·22
N	6·45
Cl	32·33
Sn	27·07

Wir waren anfangs der Meinung, dass der Nitrokörper, nachdem die Nitrirung bei niedriger Temperatur vorgenommen wurde, ein höheres Moleculargewicht habe, also als ein directes Nitroderivat des Pinoresinols anzusehen wäre, allein erst kurz vor Abschluss dieser Arbeit erwies es sich, dass der Nitrokörper Dinitrogujacol ist.

Dieses Derivat erhielt zuerst Herzig[1] durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung von Gujaconsäure. Auch aus dem Gujacol direct liess sich dieses Nitroproduct gewinnen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, III, 822 und 825.

Einwirkung von Brom auf Pinoresinol.

Lässt man Brom auf eine gekühlte Lösung von Pinoresinol in Eisessig einwirken, so scheidet sich schon nach Zugabe der ersten Tropfen Brom ein weisser, krystallinischer Körper ab. Man gibt nun so viel Brom zur Lösung, bis die Masse gelb gefärbt erscheint, und saugt den gebildeten Krystallbrei ab. Zu bemerken ist, dass gegen Ende der Reaction eine ziemlich starke Entwicklung von Bromwasserstoff auftrat.

Das Bromproduct wurde aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt und stellt blendend weisse Nadeln dar, die bei 225° schmelzen und in Benzol, Toluol und Chloroform schwer löslich sind.

Wir haben diese Substanz mehrere Male dargestellt; es ist uns aber nicht gelungen, Producte von gleichem Schmelzpunkt zu erhalten; so ergab sich auch einmal der Schmelzpunkt von 254°.

Die Analyse der bei 115° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

I. 0·3742 *g* Substanz gaben 0·4871 *g* Kohlensäure und 0·0910 *g* Wasser.

II. 0·5474 *g* Substanz gaben 0·7195 *g* Kohlensäure und 0·1303 *g* Wasser.

III. 0·3003 *g* Substanz gaben 0·3356 *g* Bromsilber.

IV. 0·3774 *g* Substanz gaben 0·4270 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6Br_4$
	I	II	III	IV	
C	35·50	35·84	—	—	34·44
H	2·72	2.64	—	—	2·71
Br	—	—	47·60	48·14	48·33

Dieses Bromproduct dürfte als ein Dibrompinoresinoldibromid aufzufassen sein, nachdem das Pinoresinol eine doppelte Bindung hat und daher 2 Atome Brom addirt wurden.

Durch welche Factoren der zu hohe Kohlenstoffgehalt bedingt ist, konnten wir nicht ermitteln, es wäre aber immerhin möglich, dass das Bromproduct noch nicht vollständig einheitlich ist.

Das Überwallungsharz der Fichte lässt sich ebenso wie das der Schwarzföhre durch Äther in zwei verschiedene Harze zerlegen, von denen das eine, das wir mit α bezeichnen wollen, in Äther löslich, das andere — β — darin unlöslich ist.

Das erstere stellt ein fast weisses Pulver dar und wird in einer Ausbeute von circa 80% gewonnen. Das letztere bildet ein braunes Pulver und ist in einer Menge von circa 20% vorhanden.

Um zu bestimmen, ob die in dem Überwallungsharz der Fichte bereits früher aufgefundene Paracumarsäure auch im freien Zustande im Harz enthalten sei, wurde der in Äther lösliche Theil desselben mit $^1/_{10}$% Sodalösung ausgeschüttelt. Letztere wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf sich dann beim Stehen der Flüssigkeit Krystalle abschieden, die alle Eigenschaften der Paracumarsäure hatten (Schmelzpunkt 207°).

Es ist dadurch wohl nachgewiesen, dass sich die Paracumarsäure auch im präformirten Zustand im Überwallungsharz vorfindet.

Die von den freien Säuren befreite Harzlösung wurde nun zur Entfernung des Vanillins mit einer Lösung von Natriumbisulfit ausgeschüttelt und die so von den Aldehyden befreite ätherische Lösung dann mit 1% Kalilauge behandelt. Die so erhaltene braune Lösung wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und der ausgeschiedene weisse Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und dann in Alkohol gelöst und nochmals gefällt.

Nachdem zu vermuthen war, dass dieser Körper ein Harzester sei, wurde versucht, diesen in seine Componenten zu spalten. Zu diesem Zwecke wurde er in 95% Alkohol gelöst und zur Lösung festes Kalihydrat gegeben, worauf sich reichlich ein krystallisirtes Kalisalz ausschied, aus welchem durch Behandeln mit verdünnten Säuren sich ein Körper gewinnen liess, der alle Eigenschaften des Pinoresinols zeigte.

Das braungefärbte Filtrat vom Pinoresinolkalium wurde vom Alkohol befreit und dann in verdünnte heisse Schwefelsäure gegossen, worauf sich eine bedeutende Menge eines geschmolzenen Harzes ausschied. Aus der von letzterem abgegossenen Flüssigkeit schossen nach längerer Zeit Krystalle an, die sich als Paracumarsäure erwiesen.

Das geschmolzene Harz wurde nun in verdünnter Kalilauge gelöst und nach Zugabe von festem Ätzkali bildete sich eine braune, schmierige Masse, die so oft in Wasser gelöst und mit Ätzkali gefällt wurde, bis sie rein weiss erschien.

Dieses Kalisalz (das auch in Alkohol sehr leicht löslich ist) wurde in Wasser gelöst und in mit Salzsäure versetztes Wasser gegossen, wobei sich ein Körper in Flocken abschied, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Diese Substanz schmilzt schon bei 100° und ist als unreine Abietinsäure anzusehen. Wir haben bis jetzt nur eine sehr geringe Menge derselben krystallisirt erhalten — zu wenig, um eine Verbrennung damit auszuführen, allein die Eigenschaften dieses Körpers lassen keinen Zweifel darüber vorwalten, dass Abietinsäure vorliegt, auch zeigt er keinen Gehalt an Methoxyl.

Das durch Kochen der alkoholischen Lösung der Abietinsäure mit Pottasche dargestellte Kaliumsalz gibt z. B. mit Kupfersulfat einen Niederschlag, der sich in Äther und Schwefelkohlenstoff mit sehr schöner grüner Farbe löst.

Die Analyse des nicht krystallisirten Productes ergab Folgendes:

0·3639 *g* Substanz gaben 1·0342 *g* Kohlensäure und 0·3042 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$
C........	77·51	79·16
H........	9·28	9·72

Die Bestimmung der Säurezahl ergab den Werth 170, während sich nach der von Mach angegebenen Formel für die Abietinsäure die Zahl 194 berechnen lässt.

Nachdem sich nun das von den freien Säuren und den Aldehyden befreite α-Harz durch concentrirte Kalilauge in einen alkoholartigen Körper, das Pinoresinol, und in zwei Säuren, die Abietinsäure und Paracumarsäure, spalten lässt, ist man berechtigt, das α-Harz als ein Gemisch von zwei Harzestern anzusehen, und zwar wollen wir den einen »Abietinsäurepinoresinolester«, den anderen »Paracumarsäurepinoresinolester« nennen.

Das α-Harz besteht nun zum grössten Theil aus dem erstgenannten Ester, der letztere ist nur in geringer Menge darin vorhanden.

Wir konnten diese Ester nicht von einander trennen, desshalb gab auch die Verbrennung des α-Harzes Zahlen, die nicht gut mit denjenigen stimmen, die sich aus der Formel des Esters $C_{18}H_{27}COO.C_{19}H_{19}O_5$ berechnen lassen.

Die Bestimmung der Methylzahl im Ester ergab folgenden Werth:

0·3938 *g* Substanz gaben 0·3252 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{27}COO.C_{17}H_{13}O_3(OCH_3)_2$
CH_3	52·7	48·86

Wir haben versucht, den Abietinsäurepinoresinolester direct darzustellen, indem wir getrocknetes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Pinoresinols und der Abietinsäure einleiteten. Nach dem Entfernen des Salzsäuregases wurde die ätherische Flüssigkeit einige Male mit sehr verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, um die nicht in Reaction getretene Abietinsäure zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb eine hellgelbgefärbte Masse zurück, die bei der Verseifung mit Kalilauge ein ganz analoges Verhalten wie das α-Harz zeigte.

Es ist sohin erklärlich, warum es früher nicht gelungen ist, die Abietinsäure aus den Überwallungsharzen abzuscheiden, da ja diese Säure in genannten Secreten in esterartiger Bindung

ist und nach den gewöhnlichen Methoden nicht isolirt werden konnte.

Der in Äther unlösliche Theil des Überwallungsharzes, das β-Harz, wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, worauf sich ein schmutzigweisser Niederschlag ausschied, der abfiltrirt und getrocknet wurde.

Der getrocknete hellbraune Körper zeigt alle Reactionen, wie sie Tschirch für die Tannole angibt; so erhält man beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid einen braunschwarzen, mit doppeltchromsauren Kali einen rothbraunen und mit Bleizucker einen hellbraunen Niederschlag. (Dieselben Reactionen gab auch das Tannol, das sich aus dem Harz der Föhre abscheiden liess.)

Die Bestimmung der Methylzahl in der bei 115° getrockneten Substanz ergab den Werth 56·7.

Um zu untersuchen, ob nicht etwa dieser Körper in esterartiger Bindung sei, wurde er vier Tage lang mit 10% alkoholischer Kalilauge gekocht, hierauf der Alkohol abdestillirt und die mit Wasser verdünnte heisse Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, worauf sich eine braune, harzartige Masse ausschied, von der die heisse Flüssigkeit abgegossen wurde. Aus letzterer liess sich eine geringe Menge von Paracumarsäure gewinnen.

Das ausgefällte Harz wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und zur Lösung viel festes Kalihydrat gegeben; es schied sich sodann sehr reichlich ein braunes Kalisalz aus, das von Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen wurde.

Eine geringe Menge von Substanz blieb ungelöst und dürfte wohl Pinoresinolkalium gewesen sein.

Die alkoholische Lösung wurde nun in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, der so erhaltene getrocknete Niederschlag stellt ein chocoladebraunes Pulver dar, das bei der Verbrennung nachstehende Zahlen gab:

I. 0·3621 *g* Substanz gaben 0·9310 *g* Kohlensäure und 0·2113 *g* Wasser.

II. 0·375 *g* Substanz gaben 0·9665 *g* Kohlensäure und 0·230 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$
C	70·11	70·29	70·07
H	6·48	6·80	6·56

Die Moleculargewichtsbestimmung dieses Körpers, den wir Pinoresinotannol nennen wollen, wurde nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt und der Werth 596 gefunden. Nachdem nun die obige berechnete Formel das Moleculargewicht 274 besitzt, muss diese verdoppelt werden und dem Pinoresinotannol dürfte die Zusammensetzung $C_{32}H_{36}O_8$ zukommen.

Die Bestimmung der Methylzahl ergab folgenden Werth:

0·4185 *g* Substanz gaben 0·3670 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$
CH_3	56	54·74

Die Methylzahl des so lange mit Kalihydrat gekochten β-Harzes ist fast dieselbe, wie die des unveränderten β-Harzes. Wenn also Paracumarsäure in esterartiger Bindung mit Pinoresinotannol sein sollte, so wäre von diesem Ester nur eine sehr geringe Menge vorhanden und der grösste Theil des Tannols ist als frei im Überwallungsharz anzunehmen.

Benzoylpinoresinotannol.

Um etwas über die Rolle der Sauerstoffatome im Pinoresinotannol zu erfahren, wurde die Darstellung des Benzoylproductes nach der Methode von Baumann versucht.

Das Tannol wurde in 10% Natronlauge gelöst und zur Lösung Benzoylchlorid gesetzt, worauf sich sofort ein gelber, schmieriger Körper ausschied, der nach einiger Zeit erstarrte. Derselbe wurde wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet und zur weiteren Reinigung in Aceton gelöst, diese Lösung in salzsäurehaltiges

Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product abfiltrirt und getrocknet.

Das so erhaltene Benzoylproduct stellt ein hellbraunes Pulver dar, das in Alkohol sehr schwer, leicht in Aceton, unlöslich in kalter Kalilauge ist. Beim Erhitzen mit letzterer tritt Verseifung ein.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab nachstehende Resultate:

0·3713 *g* Substanz gaben 0·9851 *g* Kohlensäure und 0·1742 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{32}H_{33}O_5(OC_6H_5CO)_3$	$C_{32}H_{34}O_6(OC_6H_5CO)_2$
C	72·35	73·95	73·01
H	5·21	5·58	5·82

Die Bestimmung der Methylzahl gab folgende Daten:

0·474 *g* Substanz gaben 0·7335 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{30}H_{27}O_3(OCH_3)_2(OC_6H_5CO)_3$	$C_{30}H_{28}O_4(OCH_3)_2(OC_6H_5CO)_2$
CH_3	36	34·9	40

Dimethylpinoresinotannol.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Resinotannol in Holzgeist gelöst und mit Methyljodid und Ätzkali drei Tage am Rückflusskühler gekocht. Nach beendeter Reaction wurde der Methylalkohol abdestillirt und das zurückbleibende Product mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt. Der in Wasser ungelöst gebliebene Theil der Reactionsmasse wurde nun in Alkohol gelöst und diese Lösung wieder mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt.

Man erhielt auf diese Weise den Methyläther als ein amorphes, hellbraunes Pulver, das in Kalilauge vollständig unlöslich ist.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse nachstehende Daten:

0·3627 *g* Substanz gaben 0·9305 *g* Kohlensäure und 0·2169 *g* Wasser.

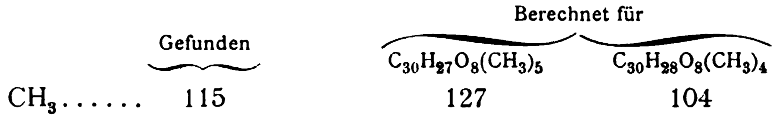
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{32}H_{33}O_5(OCH_3)_3$	$C_{32}H_{34}O_6(OCH_3)_2$
C........	70·00	71·19	70·83
H........	6·64	7·11	6·94

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

0·3915 *g* Substanz gaben 0·705 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{30}H_{27}O_8(CH_3)_5$	$C_{30}H_{28}O_8(CH_3)_4$
CH_3......	115	127	104

Man darf nun wohl aus der Existenz des Benzoylproductes und des Methyläthers des Pinoresinotannols den Schluss ziehen, dass im letzteren freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, jedoch lässt sich die Anzahl derselben nach den vorliegenden Analysenresultaten nicht angeben und bedürfen diese Derivate noch ein näheres Studium.

Nachdem das α-Harz zum grössten Theil aus dem Abietinsäurepinoresinolester besteht und im rohen Überwallungsharz der Fichte in einer Menge von circa 80% vorhanden ist, so ist genannter Ester wohl als der Hauptbestandtheil des Rohharzes anzusehen.

Erwähnenswerth ist noch, dass, um die Trennung des Pinoresinols und Resinotannols auszuführen, es nicht nöthig ist, das Rohharz in α- und β-Harz zu trennen, sondern man kann auch das von den freien Säuren und Aldehyden befreite Harz in Alkohol lösen und durch Zusatz von Ätzkali das Pinoresinol abscheiden.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol abdestillirt und zur wässerigen Lösung wenig Ätzkali gegeben; es fällt dann das Kalisalz der Abietinsäure aus und bei Zusatz von viel Kalihydrat erhält man die Kaliumverbindung des Pinoresinotannols. Es lässt sich so die Trennung der Abietinsäure von dem Tannol recht gut ausführen.

Das Überwallungsharz der Föhre besteht nun auch zum grössten Theil aus einem Ester, über den zu berichten wir uns seinerzeit erlauben werden.

III. Das Überwallungsharz der Lärche.

Das Überwallungsharz der Lärche wird von Dr. Fridolin Krasser mit folgenden Worten charakterisirt.[1]

»Auch die Lärche bildet nach Verletzung der Rinde ein „Überwallungsharz".[2] Dieses bietet morphologisch ein verschiedenartiges Bild dar. Wir finden bald halbkugelige, bald plattenförmige Stücke, die indess trotz mancher Ähnlichkeiten mit den Überwallungsharzen der Kiefer und der Fichte einige Besonderheiten darbieten, so dass eine Differentialdiagnose möglich ist. Wenn reichlicher Erguss von Überwallungsharz eintritt, so erhärtet es vermöge seiner Masse relativ langsamer, da es, sowie der Lärchenterpentin, reich an ätherischen Ölen ist. Man kann desshalb typisch sprödes und weniger sprödes Überwallungsharz unterscheiden. Frische Bruchflächen glänzen bernsteinartig und sind auch in der Regel hell bernsteingelb gefärbt. Die Rinde der Stücke ist fast ausnahmslos rothbraun und matt, kann indess auch stellenweise gelbe Partien aufweisen, ebenso wie umgekehrt die Bruchflächen der Stücke derart marmorirt erscheinen können, dass man auf hell bernsteingelbem Grunde dunkel bernsteingelbe und auch rothbraune Partien unterscheiden kann. Je spröder das Überwallungsharz ist, umso heller erscheint seine Bruchfläche, umso weisser das

---

[1] Briefliche Mittheilung.

[2] »Überwallungsharz« im Sinne von Wiesner, welcher Autor diesen Begriff in »Rohstoffe des Pflanzenreiches« S. 100, speciell für die Schwarzföhre aufgestellt hat.

Strichpulver oder die feinen Splitterchen, die man beim Anschneiden oder Anritzen erhält. Das durch Zerreiben im Porcellanmörser hergestellte Pulver ist fleischfarben und besitzt einen sauren Duft, dessen Aroma vorwiegend terpentinartig ist, jedoch zugleich auch an den der „zimmtsäureführenden" Harze anklingt.

Das mikroskopische Bild weist vorwiegend eine homogene Grundmasse mit reichlichen blasenförmigen Einschlüssen (ätherischer Öle) auf. Nur spärlich treten kleine „wetzsteinförmige" Krystalle auf. Lässt man Schwefelsäure auf einige feine Splitter einwirken, so kann man makroskopisch die Bildung blauer und violetter Streifen beobachten.

Die mikroskopische Beobachtung der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Harzsplitter ergibt, dass sich die Masse des Harzes aus Körpern zusammensetzt, welche durch die Schwefelsäure theils mit blauer, theils mit rosenrother, theils mit gelber Farbe gelöst werden. Am auffallendsten sind die unter der Einwirkung der Schwefelsäure sich blau färbenden Partien. Die sich bildenden grünen und violetten streifigen Massen kann man mikroskopisch unschwer nach ihrer Entstehung als Gemische der oben hervorgehobenen Substanzen der Harzmasse erkennen.

Es empfiehlt sich, erst während der Beobachtung der Harzsplitter die Schwefelsäure zutreten zu lassen und immer auf die Contactzone einzustellen. Man kann entweder gröbere Harzsplitter, durch Anschneiden der Stücke gewonnen, oder das durch Zerreiben des Harzes erzielte feine Pulver verwenden. Man kann schliesslich auch so vorgehen, dass man Harzpulver in Wasser unter Deckglas beobachtet und vom Rande des letzteren Schwefelsäure zutreten lässt.

Den Harzstücken haftet in der Regel noch Rinde an, welche als Lärchenrinde histologisch durch die im secundären Bast vorhandenen Bastfasern charakterisirt ist.«

Eine grössere Menge dieses nicht leicht zu beschaffenden Harzes verdanken wir der Güte der Herren k. k. Forstverwalter

Stummer zu Eben in Salzburg und k. k. Forstassistenten F. Pelzer in Wildalpe. Beiden Herren sprechen wir den wärmsten Dank für die Besorgung dieses Rohmateriales aus.

Das Überwallungsharz der Lärche hat die Methylzahl 45. Um nun nachzuweisen, ob in diesem Harze auch dieselben Säuren enthalten sind wie in dem der Föhre, wurde es in Alkohol gelöst und in ähnlicher Weise aufgearbeitet, wie dies bereits in einer früheren Abhandlung[1] beschrieben wurde, und es liess sich so eine Säure isoliren, welche alle Eigenschaften der Kaffeesäure zeigte und, bei 100° getrocknet, bei der Elementaranalyse nachstehende Resultate gab:

0·3661 *g* Substanz gaben 0·8056 *g* Kohlensäure und 0·1477 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_4$
C........	60·01	60·00
H........	4·47	4·42

Auch Vanillin und eine Säure, welche grosse Ähnlichkeit mit Ferulasäure zeigte, liess sich aus dem Lärchenharz isoliren, allein wegen Mangel an Substanz konnte vorderhand noch nicht an eine genauere Untersuchung der Säure gedacht werden, welche übrigens eine Methylzahl von 74 zeigt, während für Ferulasäure der Werth 77·4 verlangt wird.

In ähnlicher Weise, wie dies schon beim Überwallungsharze der Föhre und Fichte beschrieben wurde, lässt sich auch aus dem Lärchenharz ein Resinol abscheiden. Durch Fällen einer wässerigen Lösung der erhaltenen Kaliverbindung mit einer Säure kann man das freie Resinol gewinnen, das aus verdünntem Alkohol sehr oft umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so sehr schöne, weisse Krystalle, die leicht löslich in Alkohol und Äther sind und bei 164° schmelzen und wir wollen diesen Körper Lariciresinol nennen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 441.

Die zur Elementaranalyse verwendeten Producte stammen von verschiedenen Darstellungen und gaben, bei 115° getrocknet, nachstehende Resultate:

I. 0·3468 *g* Substanz gaben 0·2049 *g* Kohlensäure und 0·8371 *g* Wasser.
II. 0·3382 *g* Substanz gaben 0·8179 *g* Kohlensäure und 0·1967 *g* Wasser.
III. 0·3056 *g* Substanz gaben 0·7363 *g* Kohlensäure und 0·1752 *g* Wasser.
IV. 0·3070 *g* Substanz gaben 0·7416 *g* Kohlensäure und 0·1791 *g* Wasser.
V. 0·3320 *g* Substanz gaben 0·8035 *g* Kohlensäure und 0·1940 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	66·02	65·95	65·70	65·88	66·03
H	6·58	6·48	6·38	6·49	6·50

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich ungezwungen die Formel $C_{16}H_{19}O_5$ berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{16}H_{19}O_5$
C	65·91	65·98
H	6·48	6·53

Das Moleculargewicht des Lariciresinols wurde nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{16}H_{19}O_5$
1.	18·4788	0·3833	2·074	0·537°	293	291
2.	18·7987	0·6123	3·257	0·802°	308	

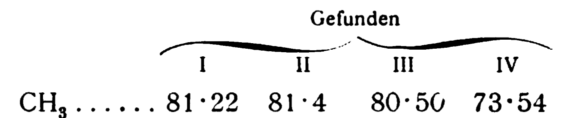
Das so ermittelte Moleculargewicht stimmt gut mit dem der angenommenen Formel $C_{16}H_{19}O_5$, allein wir können uns noch nicht ganz sicher für diese Formel entscheiden, da vor Allem der Werth für die Methylzahl nicht gut in Einklang mit obiger Zusammensetzung gebracht werden kann.

Die Bestimmung der Methylzahl im Lariciresinol lieferte stets viel zu niedrige Resultate.

Nachdem bei der Behandlung des Resinols mit Jodwasserstoffsäure immer ein Harzkuchen sich ausscheidet, der die Einwirkung der Säure hindern könnte, haben wir bei Bestimmung Nr. IV der Jodwasserstoffsäure circa 8% Essigsäureanhydrid zugesetzt, da nach der Angabe von Herzig[1] sich dieser Zusatz sehr empfehlen soll, was auch von Pomeranz[2] bei der Untersuchung des Bergaptens bestätigt wurde. Leider erzielten wir auch bei Analyse IV kein besseres Resultat.

I.	0·4585 *g* Substanz	gaben	0·5835 *g* Jodsilber.
II.	0·4010 »	»	0·5120 »
III.	0·4122 »	»	0·5202 »
IV.	0·4490 »	»	0·5185 »

In 1000 Theilen:



	Gefunden			
	I	II	III	IV
CH_3	81·22	81·4	80·50	73·54

	Gefunden im Mittel	Berechnet für	
		$C_{15}H_{16}O_4(OCH_3)$	$C_{14}H_{13}O_3(OCH_3)_2$
CH_3	79·16	51·5	103

Lariciresinolkalium.

Man erhält die Kaliumverbindung des Lariciresinols durch Auflösen desselben in verdünnter Kalilauge und Zusatz von festem Kalihydrat. Man erhitzt nun so lange, bis sich das ausgeschiedene Salz wieder gelöst hat und setzt dann Alkohol

[1] Monatshefte für Chemie, XI, 544.

[2] Monatshefte für Chemie, XII, 382.

hinzu, worauf sich beim Abkühlen der Lösung das Lariciresinolkalium sehr schön krystallinisch abscheidet. Das Salz wird so mehrere Male umkrystallisirt.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes ergab nachfolgende Resultate:

I. 0·3929 *g* Substanz gaben 0·1538 *g* Kaliumsulfat.
II. 0·4148 » » 0·1688 »
III. 0·3784 » » 0·1482 »
IV. 0·4616 » verloren bei 115° 0·0389 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{17}O_5K_2+2H_2O$
	I	II	III	IV	
K	17·70	18·10	17·55	—	19·35
H_2O	—	—	—	8·42	8·93

Acetyllariciresinol.

Um zu ermitteln, ob im Lariciresinol freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, wurde noch versucht, ein Acetylproduct desselben herzustellen.

Reines Lariciresinol vom Schmelzpunkt 164° wurde durch fünf Stunden mit Acetylchlorid gekocht und dann das Reactionsproduct in Wasser gegossen, worauf sich das Acetylproduct sofort krystallinisch ausschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und dann einige Male mit absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in sehr schönen, langen Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von 159° zeigten. Das Acetylproduct ist in kalter Kalilauge unlöslich; beim Erhitzen mit derselben lässt es sich leicht verseifen.

Die Verbrennung der bei 115° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·3989 *g* Substanz gaben 0·9167 *g* Kohlensäure und 0·2099 *g* Wasser.
II. 0·3922 *g* Substanz gaben 0·8914 *g* Kohlensäure und 0·1979 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{16}H_{17}O_5(C_2H_3O)_2$	$C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_3$
C.......	62·67	61·98	64·00	63·31
H.......	5·84	5·60	6·13	5·99

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

0·2105 *g* Substanz gaben 0·1815 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_{11}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$	$C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
CH_3...	55	80	72

Aus diesen Analysen ist nicht zu ersehen, wie viele Acetyle in das Lariciresinol eingetreten sind und es musste daher zur Aufhellung dieser Frage eine Acetylbestimmung gemacht werden.

Wir haben zunächst untersucht, wie sich das Lariciresinol bei der Einwirkung von Kalilauge und nachheriger Neutralisation mit Phosphorsäure verhält und haben folgendes Resultat gefunden:

0·2993 *g* Lariciresinol gaben nach halbstündigem Kochen mit Kalilauge und Ansäuern mit Phorphorsäure ein saures Destillat, das bei der Titration 1·1 cm^3 Natronlauge (1 cm^3 = 0·0046367 *g* NaOH) verbrauchte.

Dies entspricht als Essigsäure berechnet:

In 100 Theilen:

	Gefunden
Acetyl........	1·82

Es wurde nun das Acetylproduct mit 10procentiger Kalilauge verseift, dann mit Phosphorsäure übersättigt, die Essigsäure abdestillirt und selbe im Destillat durch Titration bestimmt.

0·2754 *g* Substanz gaben ein saures Destillat, das 20·3 cm^3 obiger Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		2 Acetyl	3 Acetyl
Acetyl....	36·77	22·93	30·93

Diesen Zahlen entspräche ein Triacetyllariciresinol.

Nachdem die Verbrennungsresultate nicht auf ein solches Triacetylproduct stimmen, wäre es nicht ausgeschlossen, dass bei der Darstellung des Acetylproductes mit Acetylchlorid eine partielle Verseifung der Methylgruppen eingetreten ist, nachdem eine sehr reichliche Salzsäureentwicklung zu bemerken war. Herzig und Schiff[1] machen auf ähnliche Verhältnisse beim Pyroguajacin aufmerksam.

Beim Kochen von Lariciresinolkalium mit einem grösseren Überschuss von Essigsäureanhydrid lässt sich auch ein Acetylproduct gewinnen, das aber wesentlich andere Eigenschaften hat, als die früher besprochene Substanz. Aus absolutem Alkohol erhält man dieses Derivat in sehr schönen, langen Nadeln, die bei 85° schmelzen.

Die Analyse der zuerst im Vacuum, dann bei 60° getrockneten Substanz gab nachstehende Zahlen:

0·3621 *g* Substanz gaben 0·8424 *g* Kohlensäure und 0·1941 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_5\,(C_2H_3O)_3$
C........	63·43	63·31
H........	5·95	5·99

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

0·3635 *g* Substanz gaben 0·3435 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$	Berechnet für $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
CH_3....	60·3	80	72

[1] Berl. Ber. 30, 380.

Ferners wurde noch die Bestimmung des Acetyls vorgenommen.

0·3107 *g* bei 60° getrocknete Substanz gaben ein saures Destillat, welches 20·2 cm^3 obiger Natronlauge verbraucht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{16}H_{17}O_5(C_2H_3O)_2$	$C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_3$
Acetyl....	32·2	22·9	30·9

Diese Analysenresultate würden gut auf ein Triacetyllariciresinol stimmen; übrigens wollen wir diese Verhältnisse bei den Acetylproducten als noch nicht völlig geklärt hinstellen und werden das Studium dieser Derivate fortsetzen.

Diese Arbeit hat nachfolgende Resultate ergeben:

Aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre lässt sich ein phenolalkoholartiger Körper, das Pinoresinol, isoliren, das die Formel $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ besitzt und von dem das Diacetylproduct $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$, der Dimethyläther $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_4$ und der Diäthyläther $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2$ hergestellt wurden.

Concentrirte Salpetersäure liefert ein Nitroproduct, das Dinitrogujacol, $C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)_2$, während Brom auf das Resinol in der Weise einwirkt, dass sich ein Dibrompinoresinoldibromid, $C_{19}H_{18}O_6Br_4$, bildet.

Das aus dem Überwallungsharze der Fichte dargestellte Resinol ist identisch mit dem Pinoresinol.

Durch Äther lässt sich das Rohharz der Fichte in zwei verschiedene Harze zerlegen, von denen das eine, das wir mit α bezeichnen, in Äther löslich, das andere, β, darin unlöslich ist.

Die Ausbeute an α-Harz beträgt circa 80%, in an β-Harz 20%.

Nachdem sich das α-Harz durch Verseifen mit Kalilauge in Abietinsäure, Paracumarsäure und einen Harzalkohol (Pinoresinol) zerlegen lässt, ist es als ein Gemenge von Abietinsäurepinoresinolester und Paracumarsäurepinoresinolester anzusehen, und zwar ist der erstere Ester in überwiegender Menge vorhanden.

Aus dem β-Harz, das alle Eigenschaften eines Tannols hat, liess sich das Pinoresinotannol $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$ isoliren. Von Derivaten dieses Körpers wurden der Methyläther und das Benzoylproduct dargestellt.

Aus dem Überwallungsharz der Lärche lässt sich ebenfalls ein Resinol, das Lariciresinol, abscheiden, das die Formel $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OH)_3$ besitzt.

Durch Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid lässt sich ein Acetylproduct gewinnen, das bei 159° — und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium erhält man ein Triacetylderivat, $C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_3$, das bei 85° schmilzt.

Zum Schlusse sei es uns noch gestattet, den Herren Dr. F. Krasser, sowie Prof. A. Heimerl für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.

Über Indolinone

(III. Abhandlung)

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

Das Verfahren, welches mich von den Methylphenylhydraziden zu den entsprechenden *Pr-n*-Methyl-2-Indolinonen führte,[1] das ferner auch aus Isobutyrylphenylhydrazid das *Pr*-3-, 3-Dimethylindolinon gewinnen liess,[2] habe ich nun auch bei vielen anderen Phenylhydraziden geprüft.

Das Resultat dieser und der vorher erwähnten Untersuchungen beweist, dass sowohl die Methylphenylhydrazide, als auch die Phenylhydrazide der Fettsäuren und Phenylfettsäuren beim Erwärmen mit trockenem Kalk (auf 190—200°) allgemein nach dem Schema

```
       CH                                                        CH
 CH  /    \  C H                                          CH  /    \   C
    |      |                                                 |      |-------CR1R2
    |      |                                   → NH3+        |      |       |
 CH  \    /  C—NR—NH—CO—C H R1R2                          CH  \    / \     / CO
       CH                                                        CH   C   N
                                                                          R
```

worin R, R_1, R_2 Alkyle oder Wasserstoffatome, endlich R_1 auch das Phenylradical bedeuten kann, in Ammoniak und Indolinone zerlegt werden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 481.

[2] Monatshefte für Chemie, XVIII. Bd., S. 95.

Allerdings machte ich dabei die Erfahrung, dass die Reaction, wenn R_1 und R_2 Wasserstoffatome sind, wenn also das Radical Methyl mit der Carbonylgruppe verbunden ist, die geringste Ausbeute an Indolinon liefert.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der auch anderwärts gemachten Erfahrung, dass die Methylgruppe weniger leicht den zum Ringschluss erforderlichen Austritt von Wasserstoff zulässt, als etwa die Methylengruppe. So entsteht nach E. Fischer[1] aus Methyläthylketonphenylhydrazin bei der Indolbildung fast nur Dimethylindol.

Hingegen scheint die Methylengruppe eben so leicht als die Methingruppe die Indolinonbildung, also den Ringschluss unter Abgabe eines Atomes Wasserstoff, das mit einem Wasserstoff des Phenyls und dem der Carbonylgruppe benachbarten Reste, NH, als Ammoniak austritt, zuzulassen, denn ich erhielt aus den Phenylhydraziden der Propionsäure, der normalen Buttersäure, der Phenylessigsäure unter denselben Bedingungen die entsprechenden Indolinone in ungefähr gleicher Menge, wie aus dem Phenylhydrazide der Isobuttersäure.

Da die Bildung der Indolinone aus den Phenylhydraziden die Abgabe einer entsprechenden Menge von Ammoniak voraussetzt, so konnte ich schon durch die Titrirung des bei der Darstellung freigewordenen Ammoniaks über die Ausbeute an Indolinon einen Schluss ziehen, der sich auch nach der Aufarbeitung der Reactionsmasse bestätigte.

Durch die massanalytische Bestimmung des abgegebenen Ammoniaks konnte ich z. B. sofort feststellen, dass eine dieser Darstellung von Indolinonen entsprechende Bildung von Anthranil aus Formylphenylhydrazid nicht vor sich geht. Beim Erwärmen von Formylphenylhydrazid[2] mit Kalk tritt nämlich

[1] Ann. der Chemie. Bd. 236, S. 117.

[2] Das Formylphenylhydrazid habe ich durch Vermischen molecularer Mengen von Phenylhydrazin und krystall. Ameisensäure und Abwaschen der nach 12stündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle mit Äther sogleich rein (Schmelzpunkt 144°) erhalten. Diese Darstellung entspricht dem von Krauss verbesserten Verfahren von de Vries, das Eug. Bamberger im letzten Heft der Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, S. 1264, empfiehlt, das mir aber nicht zur Richtschnur dienen konnte, da ich meine Versuche mit Formylphenylhydrazid schon einige Monate vorher angestellt hatte.

selbst bei einer Temperatursteigerung auf 230° nur spurenweise Ammoniak auf. Die von 5 *g* Formylphenylhydrazid bei zweistündigem Erwärmen mit Kalk abgegebene Ammoniakmenge neutralisirte nur 2 cm^3 Normal-Salzsäure.

Ebenso konnte ich gleich von vornherein constatiren, dass Benzoylphenylhydrazid beim Erwärmen mit Kalk nicht in Ammoniak und Phenanthridon zerfällt.

Bei den Phenylhydraziden der Propionsäure und der normalen Buttersäure war neben der Bildung von Indolinonen auch das Entstehen von Hydrocarbostyril, respective γ-Methylhydrocarbostyril nicht ausgeschlossen. Ich konnte aber neben den Indolinonen, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol sich nach noch öfterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte, andere krystallisirte Verbindungen nicht auffinden. Es scheint also diese Reaction nur unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes vor sich zu gehen.

Noch eine Beobachtung muss ich gleich eingangs erwähnen, weil sie für die Bildung des sogenannten Trimethyldihydrochinolins von E. Fischer einige Aufklärung zu geben verspricht.

Als ich nämlich *Pr*-3-Methyl-2-Indolinon mittelst Jodmethyl in *Pr*-1^n-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon überführen wollte, erhielt ich statt dieser von mir vor einem Jahre auf anderem Wege[1] erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkte 23°, ein bei 47° schmelzendes Indolinon, das sich bei näherer Untersuchung mit dem *Pr*-1^n-Methyl-3-3-Dimethylindolinon identisch erwies.

Diese Thatsache ist auffällig, denn wenn auch durch die Untersuchungen von Ciamician die directe Methylirung an den Kohlenstoffatomen des Pyrrol- und Indolringes sichergestellt ist, so zeigen doch alle Gleichungen, welche Ciamician und seine Schüler für den Übergang von Pyrrol in das siebenfach methylirte Dihydropyridin[2] und für die Überführung von Indol in das fünffach methylirte Dihydrochinolin[3] aufstellten,

[1] Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 486.

[2] Ciamician und F. Anderlini, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXI. Bd., S. 2862.

[3] C. Zatti und A. Ferratini, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XXIII. Bd., S. 2306.

dass der Anlagerung von zwei Methylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom die Erweiterung des fünfgliedrigen Pyrrolringes zu dem sechsgliedrigen Pyridinringe vorausgehen soll.[1]

Im Anschluss an meine Beobachtung bei der Methylirung des *Pr*-3-Methylindolinons ist noch hervorzuheben, dass das *Pr*-3-Äthylindolinon hingegen bei gleicher Behandlung mit Jodmethyl das zunächst erwartete *Pr*-1''-Methyl-3-Äthylindolinon lieferte.

Im Folgenden beschreibe ich die Darstellung und Eigenschaften der Indolinone, welche ich aus den Phenylhydraziden der Essigsäure, Propionsäure, normalen Buttersäure und der Phenylessigsäure gewonnen habe.

Zur Spaltung der Phenylhydrazide in Ammoniak und Indolinon habe ich in allen Fällen das folgende Verfahren eingehalten.

10 *g* der durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Phenylhydrazide[2] wurden mit 40 *g*

---

[1] Nimmt man an, dass die zunächst bei der Methylirung von Pyrrol, respective Indolderivaten auftretende Jodwasserstoffsäure die methylirten Derivate hydrirt, so ist eine weitere Aufnahme von Methylgruppen, deren dann zwei an einem Kohlenstoffatom haften, recht gut möglich; man wird dann nicht dazu gezwungen, bloss desshalb, weil sich für die Methylgruppen im Pyrrolringe kein Platz mehr findet, eine Erweiterung desselben zum Pyridinringe annehmen zu müssen. Dass die Jodwasserstoffsäure, wenn sie am Pyrrolmoleküle entsteht, hydrirend wirkt, ist nicht unwahrscheinlich; schreiben doch die genannten Autoren (Ber., Bd. XXI, S. 2863), die Methylirung von Pyrrol gelingt schwer, »weil die dabei entstehende Jodwasserstoffsäure verharzend einwirkt, noch ehe sie sich an das zugesetzte Alkali binden kann«.

Beim Indol ist die Erweiterung des Pyrrolringes zum Pyridinringe zweifelhaft. Ist sie wohl beim Pyrrol streng bewiesen?

[2] Sämmtliche Phenylhydrazide stellte ich nach Bülow durch Vermischen von Phenylhydrazin mit einem geringen Überschuss von freier Säure und Erwärmen der Mischung im Ölbade auf 130° dar. Nach dem Aufhören der Wasserdampfentwicklung habe ich das noch flüssige Gemisch in eine Schale gegossen, nach dem Erstarren zerkleinert und mit Äther durchgeschüttelt, abgesaugt und nach dem Trocknen aus Weingeist umkrystallisirt. Durch nochmaliges Abwaschen mit Äther wurden die dabei erhaltenen Krystalle vollkommen farblos und zeigten den richtigen Schmelzpunkt.

Erwärmt man das Gemisch von Phenylhydrazin und freier Säure über eine Stunde im Ölbade auf 130°, so treten endlich alkalisch reagirende Dämpfe auf. Bei einem Versuche mit Propionsäure erhielt ich dann aus den alkoho-

vorher noch ausgeglühtem weissen Kalk gut gemengt, in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen, das mit dem Gemisch nach mehrmaligem Anklopfen auf die Hand fast vollständig angefüllt war, in ein Ölbad so tief eingesenkt, dass das Öl bis zum Rande des Kölbchens reichte. Durch den Kolben leitete ich mittelst einer kurzen, fast capillaren Röhre Wasserstoff, der vorher eine Wasserflasche mit Chromsäure und dann eine mit concentrirter Schwefelsäure passirte. Das abziehende Gas führte ich zunächst durch eine kleine, leere Vorlage, dann mit Hilfe einer Kugelröhre in eine Lackmuslösung, die ich mit $^1/_2$ *cm*³ Normal-Salzsäure versetzt hatte. Das Ölbad erhitzte ich zunächst rasch auf 170°, hernach aber liess ich die Temperatur langsam nur so hoch steigen, bis sich durch die Blaufärbung der Lackmuslösung der Beginn der Reaction erkennen liess. Diese Temperatur suchte ich zu erhalten. Zur Lackmuslösung liess ich nach erfolgter Neutralisation immer je 5 *cm*³ Normal-Salzsäure zufliessen. Dabei beobachtete ich, dass die Ammoniakentwicklung anfänglich rasch vor sich geht und nach einstündigem Erwärmen bis nahe 200° fast vollständig beendet ist. In der Vorlage fand sich ein gelbes Öl, das grösstentheils aus Anilin bestand. Die Schwerlöslichkeit des Sulfates, die Chlorkalkreaction und der Schmelzpunkt des Benzoylderivates, der nach dem Umkrystallisiren desselben aus verdünntem Alkohol bei 161° lag, liessen dasselbe sicher erkennen. Der im Kölbchen vorhandene Kalkbrei war stets gelblich gefärbt und konnte nach dem Erkalten mit dem Glasstabe leicht zerkleinert und umgeschüttet werden. Die zur Gewinnung der Indolinone erforderliche Behandlung desselben hing von der Löslichkeit des entsprechenden Indolinons in Wasser und Äther ab und ist bei jedem einzelnen der folgenden Indolinone speciell angegeben.

Pr-2-Indolinon, Oxindol.

10 *g* Acetylphenylhydrazid vom Schmelzpunkte 128° lieferten nach obigem Verfahren, bei dem die Temperatur des

---

lischen Mutterlaugen eine erhebliche Quantität an Propionanilid, das sich aus dem Phenylhydrazid vielleicht unter Abspaltung von Stickstoff und Ammon gebildet haben musste.

Ölbades $1^{1}/_{2}$ Stunden hindurch auf 200—220° erhalten werden musste, neben 0·507 *g* Ammoniak (i. e. $44^{0}/_{0}$ der berechneten Menge) und 2·8 *g* Anilin nur 2 *g* Indolinon, das nach dem Eintragen des Kalkbreies in Wasser, Übersättigen mit 240 *g* Salzsäure vom spec. Gew. 1·125, Filtriren der noch warmen Lösung von harzartigen Ausscheidungen und nach dem Neutralisiren mit Soda durch Schütteln mit Äther gewonnen wurde. Es blieb nach dem Abdestilliren der vorher mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung krystallinisch aber noch braun gefärbt zurück. Das Indolinon habe ich durch Abkühlen der warm gesättigten Lösung in Benzol mehrmals umkrystallisirt. Ich erhielt so fast farblose Blättchen, die bei 123° schmolzen.

0·2055 *g* dieser durch Liegen an der Luft, endlich im Vacuum über Paraffin von Benzol befreiten Krystalle gaben 0·5433 *g* Kohlendioxyd und 0·0981 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_7NO
C	72·1	72·2
H	5·3	5·3

Der Theorie nach musste dieses Indolinon mit dem Oxindol identisch sein. Der um 2° höhere Schmelzpunkt und das blättchenförmige Aussehen der Krystalle meiner Verbindung liessen daran zweifeln.

Ein näherer Vergleich jedoch mit dem nach A. v. Baeyer's Vorschrift[1] aus Phenylessigsäure durch Nitriren und Reduction der entstandenen Nitrophenylessigsäuren dargestellten Oxindol beseitigte jeden Zweifel an der Identität beider Verbindungen.

Ich stelle zum schnelleren Überblick die Beobachtungen an beiden Verbindungen zusammen.

Oxindol aus Phenylessigsäure.	Indolinon.
Aus Benzol flache Prismen. Schmelzpunkt 122°.	Blättchen. Schmelzpunkt 123°.

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XI, S. 583.



Die heiss gesättigte Lösung in Wasser scheidet beim Erkalten ölige Tropfen ab, die allmälig sich in Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 121° verwandeln.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, die Lösung färbt sich mit Kaliumbichromat verrieben, blauviolett, endlich blutroth.

Die Lösung in sehr verdünnter Salzsäure färbt sich nach Zugabe von Natriumnitritlösung gelb und gesteht nach einigen Stunden zu einer Gallerte, die aus gelben, haarfeinen Krystallnadeln besteht.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Isatoxim schmolz unter Gasentwicklung gleichzeitig mit der daneben am Thermometer befestigten Probe des Nitrosoproductes aus dem Indolinon bei 198°.

Scheidet ölige Tropfen ab, die nach mehrstündigem Stehen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 122° bilden.

Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird mit Kaliumbichromat violett und bald blutroth.

Das Nitrosoproduct scheidet sich bei gleicher Behandlung nach einigen Stunden in Form einer Gallerte ab, die aus gelben, haarfeinen Krystallen besteht, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei derselben Temperatur, wie Isatoxim unter Gasentwicklung schmolzen.

Es ist also das aus dem Acetylphenylhydrazide gewonnene Indolinon identisch mit dem Oxindol; wenn auch die hier angegebene Darstellung nicht so ergiebig ist, wie die anderer Indolinone, so dürfte doch für die Gewinnung von Oxindol diese Methode den Vorzug verdienen.

Pr-3-Methyl-2-Indolinon, Atroxindol.

10 *g* Propionphenylhydrazid, vom Schmelzpunkte 156°, lieferten bei obiger Behandlung mit Kalk, wobei nur 40 Minuten langes Erwärmen auf 190—200° hinreichte, neben 0·802 *g* Ammoniak, i. e. 77·4% der theoretisch berechneten Menge, und 0·6 *g* Anilin 7 *g* Indolinon, entsprechend 78% der theoretisch berechneten Menge. Um das Indolinon zu isoliren, habe

ich den gelben Kalkbrei nach dem Eintragen in Wasser mit 240 *g* Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 übergossen und die Flüssigkeit, ohne zu filtriren, mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde noch mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtrirt und abdestillirt. Der Rückstand war gelb, krystallisirt, und hatte obiges Gewicht. Auch dieses Indolinon erhielt ich durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol am schnellsten ohne bedeutenden Verlust rein. Es stellte farblose Säulen dar, die bei 123° schmolzen.

I. 0·2046 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure gelegenen Substanz gaben 0·5516 *g* Kohlendioxyd und 0·1110 *g* Wasser.

II. 0·3166 *g* derselben Substanz gaben 26·9 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 742 *mm* Barometerstand.

III. 0·2091 *g* des aus Wasser umkrystallisirten Indolinons (Schmelzpunkt 113°) zeigten nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure eine Gewichtsabnahme von nur 0·0004 *g* und gaben bei der Verbrennung 0·5612 *g* Kohlendioxyd und 0·1157 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C_9H_9NO
	I	II	III	
C	73·5	—	73·2	73·5
H	6·0	—	6·1	6·1
N	—	9·5	—	9·5

Wurde das Rohproduct aus siedendem Wasser, worin es zuerst schmilzt und nur wenig löslich ist, umkrystallisirt, so erschienen eigenartig bogenförmige Nadeln, die bei 113° schmolzen. Ebenso zeigten die aus Benzollösung abgeschiedenen Krystalle vom Schmelzpunkte 123° nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, wobei allerdings nicht mehr gekrümmte, sondern gerade Krystallnadeln erschienen, den um 10° niedrigeren Schmelzpunkt von 113°. Durch nochmaliges Umkrystallisiren dieser bei 113° schmelzenden Krystalle aus heissem Benzol erhielt ich wieder Krystalle vom höheren Schmelzpunkte 123°. Ebenso konnte ich die in der Capillare bei 123° geschmolzene Probe, wenn ich sie vor dem Erstarren mit einem aus wässeriger Lösung gewonnenen Krystalle vom Schmelzpunkte 113° berührte, in Krystalle verwandeln, die

bei 113° schmolzen, und umgekehrt konnte ich die bei 113° geschmolzene Probe durch Berührung mit einem Stäubchen der aus Benzol abgeschiedenen Substanz in Krystalle vom Schmelzpunkte 123° verwandeln.

Da die oben angeführte Analyse III die Annahme eines Krystallwassergehaltes der bei 113° schmelzenden Substanz ausschliesst, da auch beide Formen nach ihrer Lösung in Äther und kaltem Alkohol, wodurch sie nicht in einander übergeführt werden, sowohl gegen Stickstofftrioxyd, wie gegen Silberlösung welche bei beiden Formen nach Zusatz von einem Tropfen Ammoniak sogleich ein gelatinöses Silbersalz abscheidet, sich gleich verhielten und somit die Annahme einer vielleicht hier zum erstenmal beobachteten Fixirung der tautomeren Lactam- und Lactimform unbegründet erscheint, so halte ich diese beiden Formen, die sich, wie ich auch noch untersuchte, in 10procentiger alkoholischer Lösung optisch inactiv erwiesen, für enantiotrope Modificationen.[1]

Das *Pr*-3-Methylindolinon musste zufolge seiner Constitutionsformel identisch sein mit dem von P. Trinius aus der Orthonitrohydratropasäure durch Reduction gewonnenem Atroxindol.[2] Die von Trinius ziemlich eingehend beschriebenen Eigenschaften des Atroxindols stimmten vollständig mit denen meiner Verbindung überein. Nur bezüglich des Schmelzpunktes, den der genannte Autor für das aus verdünnter Salzsäure krystallisirte Atroxindol bei 119° fand, herrscht eine unbedeutende Differenz, die sich vielleicht durch obige Beobachtungen erklären lässt. Bezüglich des Verhaltens der Verbindung zu Oxydationsmitteln habe ich den Angaben von Trinius noch hinzuzufügen, dass eine mit Soda versetzte wässerige Lösung des Körpers Permanganat in der Kälte sofort reducirt und auch aus Fehling'scher Lösung beim Kochen Kupferoxydul abscheidet. Das Indolinon geht bei letzerer Behandlung in eine weisse, in Äther schwer lösliche amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 197° über, die ich aber, wegen ihrer Unfähigkeit zu krystallisiren, nicht näher untersuchte.

[1] Lehmann, Molecularphysik, 1888.

[2] Ann. der Chemie, Bd. 227, S. 274.

Wie alle bisher von mir gewonnenen Indolinone, zeigt auch diese Verbindung, nach ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit festem Kaliumbichromat verrieben, eine schöne, zunächst rothe, dann allmälig violette, endlich blaue Farbenreaction.

Da Trinius keine Derivate des Atroxindols dargestellt hat, so beschreibe ich zur besseren Charakterisirung dieses Indolinons die folgenden:

Acetylproduct.

Nach mehrstündigem Kochen von *Pr*-3-Methylindolinon mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Öl ab, das nach mehrstündigem Stehen krystallinisch erstarrt. Dieses Product bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol farblose Krystallnadeln, die bei 79° schmelzen.

0·2357 *g* der lufttrockenen Substanz gaben 0·6024 *g* Kohlendioxyd und 0·1289 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8NO(C_2H_3O)$
C........	69·7	69·8
H........	6·1	5·8

Bz-Dibrom-Pr-3-Methyl-2-Indolinon.

Wird eine durch Erwärmen von *Pr*-3-Methylindolinon mit sehr verdünnter Schwefelsäure hergestellte Lösung nach dem Erkalten mit überschüssigem Bromwasser versetzt, so scheiden sich zuerst harzartige Klumpen ab, die aber nach einigen Stunden zu einem weissen krystallinischen Pulver zerfallen. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Product von der durch freies Brom braungefärbten Lösung getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Es schied sich in Form von kugelförmigen Aggregaten farbloser Nadeln ab, die bei 171° schmolzen. Das Bromproduct löst sich beim Erwärmen in Kalilauge, nicht aber in

Säuren auf. Da die Verbindung auch an alkoholische Kalilauge beim Kochen Brom nicht abgibt, so ist Brom jedenfalls nur in den Benzolkern substituirend eingetreten. Nach der Analyse liegt ein Dibrommethylindolinon vor.

0·3007 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab 0·3729 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7Br_2NO$
Br	52·8	52·5

Verhalten des Pr-3-Methyl-2-Indolinons gegen Jodmethyl.

In der Absicht, das *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Methylindolinon zu gewinnen, habe ich 2 *g* *Pr*-3-Methylindolinon mit einer Auflösung von 0·4 *g* Natrium in 8 cm^3 wasserfreiem Methylalkohol und $1^1/_2$ cm^3 Jodmethyl 11 Stunden hindurch im Rohr auf 110° bis 120° erwärmt. Das Reactionsproduct reagirte neutral, es wurde nach dem Vertreiben des Methylalkohols und überschüssigen Jodmethyls mit Äther und Wasser aufgenommen.

Die mit Kaliumcarbonat entwässerte ätherische Lösung hinterliess einen öligen Rückstand. Diesen habe ich in heissem, sehr verdünntem Weingeist gelöst und mit concentrirter Sublimatlösung versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich farblose, dünne Blättchen eines Doppelsalzes abgeschieden, das bei 117° zu einer trüben Flüssigkeit schmolz. Dasselbe wurde mit heisser, gesättigter Kaliumchloridlösung zersetzt, das freie Indolinon mit Wasserdampf abdestillirt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten der entwässerten ätherischen Lösung blieb zunächst ein flüssiger Rückstand, der aber im kalten Raume nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 40°, also um 17° höher als der des *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Methylindolinons,[1] mit dem die Verbindung identisch sein sollte. Um Gewissheit zu haben, dass der höhere Schmelzpunkt nicht etwa durch die Verunreinigung mit noch unveränderter secundärer Base zu erklären sei, destillirte ich

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 486.

das Product nochmals mit Wasserdampf ab und verfuhr wie vorher. Nun war der Schmelzpunkt des Indolinons auf 46° und der seines Quecksilberchloriddoppelsalzes auf 122° gestiegen. An eine Identität mit dem *Pr*-1''-Methyl-3-Methyl-Indolinon war nun nicht mehr zu denken, hingegen wiesen diese Eigenschaften auf das *Pr*-1''-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon hin. Um die Identität mit letzterer Verbindung vollkommen sicherzustellen, habe ich noch mit Bromwasser das Bromproduct dargestellt, dessen Analyse und Schmelzpunkt völligen Aufschluss geben musste, da das *Pr*-1''-Methylindolinon hiebei ein Tribromderivat[1] vom Schmelzpunkte 160°, das *Pr*-1''-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon hingegen ein Dibromderivat[2] vom Schmelzpunkt 126° liefern musste.

Das hier nun gewonnene Bromproduct schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 127° und gab bei der Analyse:

0·2301 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·3342 *g* Kohlendioxyd und 0·0755 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{11}H_{11}Br_2NO$	$C_{10}H_8Br_3NO$
C	39·5	39·6	30·1
H	3·6	3·3	2·3

Dadurch ist sichergestellt, dass neben der Methylirung am Stickstoff auch eine directe Methylirung am Kohlenstoff nach folgender Gleichung stattgefunden hat.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CHCH_3\\ CO\\ NH\end{array}\right. + 2\,CH_3J + 2\,CH_3ONa =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3)_2\\ CO\\ NCH_3\end{array}\right. + 2\,NaJ + 2\,CH_4O.$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 489.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 277.

Neben dieser tertiären Base war aber auch das secundäre, am Kohlenstoffatome zweifach methylirte Indolinon der Formel

$C(CH_3)_2$

CO

NH

bei dieser Behandlung mit Jodmethyl entstanden. Ich erhielt diese Verbindung aus dem vom Quecksilberchloriddoppelsalze abgelaufenen Filtrate. Der Schmelzpunkt des hiebei erhaltenen Productes lag nach dem Umkrystallisiren aus warmem Benzol bei 150°, stimmte also mit dem hohen Schmelzpunkte des *Pr*-3, 3-Dimethylindolinons[1] überein.

Es tritt also bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *Pr*-3-Methylindolinon die Methylgruppe wenigstens theilweise vorher an das Kohlenstoffatom und erst wenn dies mit Methylgruppen abgesättigt ist, an das secundär gebundene Stickstoffatom.

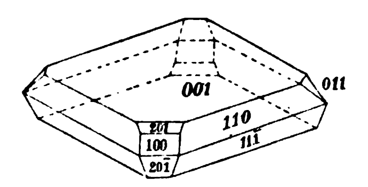
Pr-3-Äthyl-2-Indolinon.

12 *g* normales Butyrylphenylhydrazid vom Schmelzpunkte 98° lieferten, mit der bloss dreifachen Menge Kalk auf 190° bis 200° eine Stunde hindurch erwärmt, neben 0·842 *g* Ammoniak, d. i. 73·5% der theoretisch erforderlichen Ammoniakmenge, und 0·7 *g* Anilin, 8 *g* rohes Indolinon, entsprechend einer Ausbeute von 73% der theoretisch berechneten Menge. Da dieses Indolinon in Äther schwer löslich ist, so habe ich das nach dem Übersättigen des Kalkbreies mit 250 *g* Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 ausgeschiedene Indolinon auf einem Filter gesammelt, gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Obige Zahl bezüglich der Ausbeute bezieht sich auf die Menge dieses Rohproductes. Es wurde zur Reinigung im Vacuum destillirt und ging dabei unter einem Druck von 44 *mm* bei 200—220° über. Das schwach gelbgefärbte krystallinisch erstarrte Destillat roch fäcalartig. Ich habe es zur weiteren Reinigung mehrmals aus heiss gesättigter Benzollösung umkrystallisirt und erhielt dabei blassgelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkte 102°5.

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVIII, S. 104. Weiters bewies das Bromproduct, das bei 181° schmolz. die Identität mit dieser Verbindung.

Herr Dr. Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institute der deutschen Universität, berichtet über die Form der Krystalle Folgendes:

»Die Krystalle des 3-Äthylindolinons erscheinen als spitzrhombische, dem monoklinen Krystallsysteme angehörige Tafeln, die immer die Combination (001) als Tafelfläche, das Prisma (110) und die positive Hemipyramide ($\bar{1}11$) erkennen lassen. Prisma und Pyramide sind öfters nahezu im Gleichgewichte entwickelt, meist aber sind die Flächen der ($\bar{1}11$) breiter. Diese Combination zeigen besonders die aus Äther oder aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle. Flächenreicher sind die aus Benzol erhaltenen, durch die beistehende Figur illustrirten Krystalle. Ausser den oben genannten Flächen treten hier noch folgende auf: Die Querfläche (100), das Querdoma (201) und ($\bar{2}01$) und das Längsdoma (011). Das Querdoma (201) ist stets schmäler als das Querdoma ($\bar{2}01$). Die Krystalle erreichen eine Grösse von 2 *mm* bis zu 1 *cm*. Die Flächen spiegeln ausgezeichnet, die Signale sind meist einfach, selten doppelt.



Krystallsystem: Monoklin.

Fundamentalwinkel:

$$100.110 = 54° 10',$$
$$001.110 = 81\ \ 6$$
$$001.011 = 51\ \ 16$$

$$\beta \text{ (gemessen)} = 74° 47',$$
$$\beta \text{ (berechnet)} = 74° 40' 40''.$$

Symbole	Gemessen	Berechnet
100.001	74° 47′	74° 40′ 40″
001.$\bar{1}$00	105 10	105 19 20
100.201	24 43	24 44 40
001·200	49 54	49 56
001.$\bar{2}$01	73 11	73 12
$\bar{2}$01.$\bar{1}$00	32 8	32 7

Symbole	Gemessen	Berechnet
100.110	**54° 10′!**	—
110.$\bar{1}$10	71 39	71° 40′
110.1$\bar{1}$0	108 22	108 20
.	.	.
110.201	57° 55′	57° 54′
.	.	.
110.001	**81° 6′!**	—
001.$\bar{1}$11	63 22′	63° 19′
$\bar{1}$11.$\bar{1}$10	35 32	35 35
.	.	.
110.$\bar{1}$11	68° 14′	68° 27′
$\bar{1}$11.$\bar{2}$01	51 36	51 16
$\bar{2}$01.$\bar{1}\bar{1}$0	60 11	60 17
.	.	.
100.011	80° 33′	80° 31′
011.$\bar{1}$11	31 39	31 28
$\bar{1}$11.$\bar{1}$00	67 52	68 1
.	.	.
$\bar{1}$11.$\bar{1}\bar{1}$1	94° 15	94° 12′
.	.	.
011.001	**51° 16′!**	—
011.0$\bar{1}$1	102 31	102° 32′

Die Krystalle spalten nach (001) und (110) vollkommen, unvollkommen nach (100).

Durch die Endfläche 001 gesehen, wird im Konoskop ein Interferenzbild sichtbar, ähnlich dem eines einaxigen Krystalls. In dünnen Spaltblättchen ‖(001) aber erblickt man vorne (durch 001 gesehen) die Lemniscaten und Hyperbeln eines optisch zweiaxigen Bildes, die optischen Axen selbst liegen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Vollständig sichtbar ist das Axenbild durch 201 gesehen und weicht von der Normalen dieser Fläche um einige Grade nach hinten ab.

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, α also erste Mittellinie.

Der Winkel der optischen Axen ist klein, der scheinbare

$$2E = \text{circa } 38°.$$

Die Dispersion ist horizontal,

$$\rho > v \text{ um } \alpha«.$$

Das Indolinon ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich, löst sich aber leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther.

I. 0·2461 *g* dieser Substanz gaben 0·6717 *g* Kohlendioxyd und 0·1489 *g* Wasser.

II. 0·3032 *g* derselben Substanz gaben 23·8 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 17°3 und 734 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
C	74·4	—	74·5
H	6·7	—	6·8
N	—	8·8	8·7

Nach der empirischen Zusammensetzung und der Bildung kommt der Verbindung folgende Constitutionsformel zu:

```
        CH
       //\  C
  CH //   \______ *CH.C2H5
    |      ||     |
  CH|      ||     |CO
     \\   /C\    /
       CH      NH
```

Das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes liess eine Spaltung dieser Verbindung, von der ich, da sie neu ist, um auch ihre Derivate eingehend zu untersuchen, eine grössere Quantität dargestellt hatte, möglich erscheinen. Versuche, mittelst alkoholischer Weinsäurelösung trennbare Salze zu erhalten, führten jedoch wegen der schwach basischen Eigenschaften dieser Verbindung zu keinem Erfolg.

Bezüglich seiner Eigenschaften schliesst sich dieses Indolinon eng an das vorher beschriebene an.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und geht nur in geringer Menge in Lösung; diese reducirt auch in der Kälte Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda oder Säuren sofort; auch ammoniakalische Silberlösung, welche bei Gegenwart von wenig Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag erzeugt, wird beim Erwärmen reducirt. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung scheidet sich allmälig Kupferoxydul ab.

Gegen hohe Temperatur ist das Indolinon sehr widerstandsfähig. Es lässt sich bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt destilliren und siedet bei 742 *mm* Barometerstand zwischen 320 und 323°, Thermometer ganz im Dampf; das Destillat zeigt nach dem Erstarren den Schmelzpunkt der reinen Verbindung.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Braunstein, nicht aber mit Eisenchlorid, zeigt es eine jener des vorher erwähnten Indolinons ähnliche Farbenreaction. Die Färbung ist zuerst rothviolett, schliesslich blau.

Acetylproduct.

Diese Verbindung habe ich durch Kochen des Indolinons mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Anwendung eines Rückflusskühlers dargestellt. Sie fällt beim Verdünnen mit Wasser als Öl aus, das nach mehrstündigem Stehen unter Wasser krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und bildeten dann seideglänzende Säulen, die bei 45° schmolzen.

I. 0·1951 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz, die hiebei nur unbedeutend an Gewicht abnahm, gaben 0·5052 *g* Kohlendioxyd und 0·1160 *g* Wasser.

II. 0·2323 *g* Substanz gaben 14·8 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 17° und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{10}NO(C_2H_3O)$
C	70·6	—	70·9
H	6·6	—	6·4
N	—	7·2	6·9

Das Acetylproduct löst sich auch in kochender Salzsäure nicht auf, beim Kochen mit Kalilauge wird es gelöst und verseift. Das nach dem Kochen mit Kalilauge durch Ansäuern abgeschiedene Product zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt des zur Darstellung des Acetylproductes verwendeten Indolinons.

Bz-Dinitro-Pr-3-Äthyl-2-Indolinon.

Eine durch Erwärmen mit 3 Theilen Eisessig hergestellte Auflösung des Indolinons gibt nach Zusatz von 6 Theilen concentrirter Salpetersäure bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade unter stürmischer Gasentwicklung ein Nitroproduct, das sich beim Verdünnen mit Wasser zunächst ölig abscheidet, aber bald krystallinisch erstarrt. Das krystallinische Product wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet dann strohgelbe, würfelförmige Krystallkörner, die bei 176° schmelzen. Das Nitroproduct gibt beim Erwärmen mit Natriumcarbonat und Wasser eine gelbe Lösung, aus der es durch Säuren, wie der Schmelzpunkt (174°) des gefällten Productes vermuthen lässt, wieder unverändert gefällt wird.

I. 0·2101 *g* Nitroproduct gaben 0·3692 *g* Kohlendioxyd und 0·0730 *g* Wasser.

II. 0·2286 *g* derselben Substanz gaben 33·5 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 15° und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9(NO_2)_2NO$
	I	II	
C	47·9	—	47·8
H	3·9	—	3·6
N	—	16·8	16·7

Bz-Dibrom-Pr-3-Äthyl-2-Indolinon.

Das in der zehnfachen Menge Eisessig gelöste *Pr*-3-Äthylindolinon wurde mit so viel Bromwasser versetzt, dass die Mischung, welche bald ein braunroth gefärbtes Bromproduct abschied, auch nach zweitägigem Stehen stark nach freiem

Brom roch. Das allmälig krystallinisch gewordene Product wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so fast farblose, büschelförmig angeordnete Krystallblättchen, die bei 150° schmolzen.

I. 0·2428 *g* lufttrockenes Bromproduct gaben 0·3359 *g* Kohlendioxyd und 0·0667 *g* Wasser.

II. 0·2964 *g* derselben Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3501 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9Br_2NO$
	I	II	
C	37·7	—	37·6
H	3·1	—	2·8
Br	—	50·3	50·2

Mit wässeriger Kalilauge geht das Bromproduct in Lösung; es wird ihm weder hiebei, noch auch beim Kochen mit alkoholischem Kali Brom entzogen, demnach muss das Brom nur in dem Benzolkern substituirend eingetreten sein.

Pr-1ⁿ-Methyl-3-Äthyl-2-Indolinon.

3 *g* *Pr*-3-Äthylindolinon wurden mit einer Auflösung von 0·5 *g* Natrium in 10 cm^3 wasserfreien Methylalkohols und 2 cm^3 Jodmethyl im Rohre 14 Stunden hindurch auf 130° erwärmt. Dabei entstand eine blassgrün gefärbte Lösung, die neutral reagirte. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols und überschüssigen Jodmethyls habe ich den Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen. Die ätherische, getrocknete Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen öligen Rückstand, den ich, um etwa unverändertes *Pr*-3-Äthylindolinon zurückzuhalten, im Dampfstrome destillirte. Das dem Destillate mit Äther entzogene Product blieb nach dem Verdunsten des Äthers auch in einer Kältemischung flüssig. Da dieser Lactamäther weder durch Krystallisation, noch durch Quecksilberchlorid, mit dem er ein nicht hinreichend schwer lösliches Doppelsalz bildet, gereinigt werden konnte, so habe ich ihn bei gewöhnlichem

Druck destillirt. Er ging bei 745 *mm* Barometerstand zwischen 280° und 285° (Thermometer ganz im Dampfe) über. Auch dieses nach der Analyse fast vollkommen reine Product blieb in der Kältemischung flüssig.

I. 0·2155 *g* dieses öligen Productes gaben 0·5958 *g* Kohlendioxyd und 0·1482 *g* Wasser.

II. 0·2882 *g* gaben 21·1 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 21° und 738 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
	I	II	
C	75·4	—	75·4
H	7·6	—	7·4
N	—	8·1	8·0

Mit Bromwasser gibt diese Verbindung ein Bromproduct, das, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Krystallnadeln darstellt, die bei 161° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali gibt dieses Bromproduct eine purpurroth gefärbte Lösung, in der nach dem Vertreiben des Alkohols, Ansäuern, Filtriren, mit Chlorwasser- und Schwefelkohlenstoff Brom nachgewiesen werden konnte. Es verhält sich demnach dieses Bromproduct ähnlich wie das von mir vor einem Jahre untersuchte Tribrom-*Pr*-1^n-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon.[1]

Bei der Methylirung des *Pr*-3-Äthylindolinons tritt also im Gegensatze zu dem Verhalten des *Pr*-3-Methylindolinons die Methylgruppe nicht direct an den Kohlenstoff. Es geht dies sowohl aus der Analyse, welche für ein solches Derivat einen um 0·7% höheren Kohlenstoffgehalt ergeben müsste, wie aus den Eigenschaften des Bromproductes hervor, welches im letzteren Falle das Brom nur im Benzolkern enthalten könnte und dasselbe an alkoholisches Kali beim Kochen nicht abgeben würde, wie dies auch thatsächlich für das Bromproduct des *Pr*-1^n-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon nachgewiesen wurde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 489.

Pr-3-Phenyl-2-Indolinon.

Das Phenylhydrazid der Phenylessigsäure geht bei der eingangs angegebenen Behandlung mit Kalk fast vollständig in *Pr*-3-Phenylindolinon über.

12 *g* des bei 169° schmelzenden Phenylhydrazides gaben beim einstündigen Erwärmen mit der vierfachen Menge Kalk bei 190—200° neben 0·3 *g* Anilin 85% der theoretisch berechneten Menge Ammoniak ab. Die Menge des entstandenen Indolinons, das nach dem Filtriren der mit 260 *g* Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 übersättigten Reactionsmasse zurückblieb, betrug nach dem vollständigen Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 9·5 *g*, d. i. 85% der theoretisch berechneten Menge.

Das Indolinon wurde zweimal aus Alkohol und schliesslich noch einmal aus Benzol umkrystallisirt.

Ich erhielt so ein nur schwach röthlich gefärbtes Product, das unter dem Mikroskope rhombenförmige Blättchen darstellte, die säulenförmig übereinandergeschichtet waren; es schmolz bei 183°.

I. 0·2424 *g* des Indolinons gaben 0·7130 *g* Kohlendioxyd und 0·1132 *g* Wasser.

II. 0·3569 *g* derselben Substanz gaben 20·8 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$
	I	II	
C	80·2	—	80·4
H	5·2	—	5·3
N	—	6·6	6·7

Der Verbindung kommt nach der Bildung die Constitutionsformel

```
           CH
         //  \  C
      CH        ——————CH.C6H5
        |      ||     |
      CH       ||     CO
         \\   / \    /
           C      
         CH    NH
```

zu.

Dieses Indolinon ist, wie die vorigen nicht am Stickstoff methylirten, in verdünnten Säuren fast unlöslich, wohl aber in Kalilauge löslich. Es reducirt Permanganat bei Gegenwart von Soda nur langsam. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach Zugabe von Kalilauge in der Wärme reducirt.

Mit Fehling'scher Lösung gekocht erzeugt das Indolinon einen weisslichen Niederschlag, ohne Kupferoxydul abzuscheiden.

Die Indolinonreaction mit concentrirter Schwefelsäure und festem Kaliumbichromat ist bei dieser Verbindung von dunkelbrauner Färbung.

Acetylproduct.

Wird die durch zweistündiges Kochen des *Pr*-3-Phenylindolinons mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein Öl ab, das in dem Masse, als das überschüssige Essigsäureanhydrid durch das Wasser zersetzt wird, zu Krystallen erstarrt. Dieselben stellen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose, centimeterlange Säulen dar, die bei 103° schmelzen.

0·2229 *g* des Acetylproductes gaben 0·6225 *g* Kohlendioxyd und 0·1112 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}NO(C_2H_3O)$
C........	76·2	76·5
H........	5·5	5·2

Bz-Monobrom-Pr-3-Phenyl-2-Indolinon.

2 *g* Phenylindolinon wurden in 20 *g* Eisessig durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Nach zweitägiger Einwirkung wurde das gelbgefärbte krystallinische Product abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Es stellte, so gereinigt, lange, farblose Säulen dar, die bei 191° schmolzen.

Die Analyse wies auf ein Monobromderivat hin.

0·2953 *g* des Bromproductes gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1928 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}BrNO$
Br	27·8	27·8

Wird das Bromproduct mit alkoholischem Kali gekocht, so lässt sich, wenn nach dem Vertreiben des Alkohols die Lösung angesäuert und filtrirt wird, mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff keine Braunfärbung durch freies Brom erkennen.

Ausser den erwähnten Phenylhydraziden lassen auch noch, wie ich durch Vorproben erkannte, das Phenylhydrazid der Isopropylessigsäure und das Methylphenylhydrazid der Phenylessigsäure nach diesem Verfahren die entsprechenden Indolinone mit ziemlich guter Ausbeute gewinnen.

Bevor ich diese genauer untersuche, will ich mit dem Studium der Reductionsproducte der in vorliegender Abhandlung besprochenen Indolinone beginnen. Vor Allem beabsichtige ich, die am Stickstoffatom methylirten Indolinone mit Natrium in alkoholischer Lösung zu reduciren, um so, wie dies G. Ciamcian und A. Piccinini[1] beim *Pr*-3, 3-Dimethylindolinon gelungen ist, Homologe der von mir als Indoliumbase bezeichneten Verbindung zu erhalten. Die nähere Untersuchung dieser Basen dürfte Aufklärung darüber geben, dass die von A. Picinini[2] als tertiäre Base erkannte und daher als Oxyindolin bezeichnete Verbindung mit Säuren unter Abgabe von Wasser Salze bildet.

Bei der Publication dieser Abhandlung ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, um öffentlich der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« den verbindlichsten Dank auszusprechen, da mir nur durch deren Subvention die Ausführung dieser Untersuchung möglich wurde.

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges., Bd. XXIX, S. 2469.

[2] Gazz. chim., Bd. XXVII, V, 473.

Über Sitosterin

(Ein Beitrag zur Kenntniss der Phytosterine)

von

Dr. Richard Burián.

Aus dem chemischen Laboratorium der allgemeinen Poliklinik in Wien.

Es ist bereits eine grosse Anzahl von Cholesterinen und cholesterinartigen Körpern pflanzlichen Ursprunges dargestellt worden. Bei der weiten Verbreitung dieser Substanzen kann es jedoch nicht Wunder nehmen, dass damit die Zahl der in der Natur vorkommenden vegetabilischen Cholesterine, für welche Thoms[1] den Namen Phytosterine als Gruppenbezeichnung vorschlägt, durchaus noch nicht erschöpft ist; man muss vielmehr von vorneherein an die Möglichkeit einer sehr grossen Zahl von Isomerien in dieser Körperclasse denken, wenn man sich das hohe Moleculargewicht der Cholesterinkörper und gleichzeitig ihre wahrscheinlich recht nahen Beziehungen zu der an Mannigfaltigkeiten so reichen Gruppe der Terpene vor Augen hält.

Im Nachfolgenden sind Untersuchungen über zwei Körper der erwähnten Gruppe mitgetheilt. Beide, aus den bei der Müllerei abfallenden Roggen- und Weizenkeimlingen gewonnen, sind durch die Elementaranalyse und Moleculargewichtsbestimmung als Isomere des thierischen Cholesterins erkannt worden und haben sich wie dieses letztere als einwerthige Alkohole erwiesen, in deren Molekül sich eine ungesättigte Gruppe vorfindet.

---

[1] Thoms, Archiv der Pharmacie, Bd. 235, S. 39, 1897.

Es konnte jedoch nur die eine der beiden Substanzen, welche nach ihrer Provenienz den Namen Sitosterin[1] erhalten möge, eingehender erforscht werden; die zweite, die bloss in kleiner Menge aus den Mutterlaugen der ersteren gewonnen wird, und die ich vorläufig Para-Sitosterin nennen will, konnte wegen der geringen Quantität des verfügbaren Materials nicht Gegenstand genaueren Studiums werden und ist daher bloss anhangsweise besprochen.

Schon vor mehreren Jahren haben J. Mauthner und H. Paschkis in der Absicht, ein geeignetes Material für die Gewinnung grösserer Mengen von Phytosterin ausfindig zu machen, die Müllereiabfälle untersucht und aus dem Fette der Weizen- und Roggenkeimlinge das Sitosterin dargestellt, ohne jedoch diesen Befund der Öffentlichkeit zu übergeben.[2]

Einem ungedruckten Manuscripte der genannten Herren entnehme ich die folgende Darstellung des Verfahrens, welches sie zur Gewinnung des Sitosterins einschlugen.

»Den Getreidekeimen wurde durch Äther das Fett entzogen, dieses in der üblichen Weise mit alkoholischer Kalilauge verseift. Um das überaus lästige Ausschütteln einer an Seifen reichen Flüssigkeit zu umgehen, versetzten wir die Seifenlösung mit einer Chlorcalciumlösung. Die ausfallenden Kalkseifen, welchen das Phytosterin beigemengt ist, werden abcolirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nun im Extractionsapparate mit Aceton behandelt. Dabei wird ein noch stark mit fettsaurem Kalk verunreinigtes Product erhalten. . . . . Die Firma G. Hell & Co., Fabrik pharmaceutisch-chemischer Producte in Troppau und Wien, verpflichtete uns zu grossem Danke, indem sie sich auf unseren Wunsch der Mühe unterzog, die Arbeit der Fettgewinnung aus den Keimen, sowie der Verarbeitung bis zur Fertigstellung des Acetonextractes aus den Kalkseifen vorzunehmen, und lieferte uns dieses Extract, dessen Volumen schon eine bequeme Behandlung im Laboratorium gestattet.«

---

[1] Von ὁ σῖτος = der Weizen, das Getreide.

[2] Seither wurde von Wallerstein (Forschungsberichte der bayer. Vertr. der angew. Chemie, III, Heft 12, 1896) aus den Gerstenkeimen ein cholesterinartiger Körper gewonnen, der vielleicht mit dem Sitosterin identisch ist (s. u.).

Dieses Rohproduct nebst etwas von bereits gereinigter Substanz wurde mir von den genannten Herren zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen hier meinen wärmsten Dank ausspreche. Herrn Prof. Mauthner bin ich überdies für die Förderung meiner Arbeit durch Rath und That zum grössten Danke verpflichtet.

Sitosterin.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Acetonextract stellt eine braune salbenartige Masse dar. Diese wird in Äther aufgenommen und die filtrirte ätherische Lösung zuerst zur Entfernung des Calciums mit salzsäurehältigem Wasser geschüttelt, dann zur Beseitigung der Fettsäuren mehrmals vorsichtig mit Kalilauge unterschichtet und schliesslich, wenn eine Emulsionsbildung nicht mehr zu befürchten ist, mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt.

Der nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Rückstand wird am besten zunächst aus Methylalkohol umkrystallisirt, da sich das Sitosterin in demselben schwerer löst als in Äthylalkohol und daher sofort ein ziemlich reines Product erhalten wird.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 80 $^0/_0$ igem Alkohol stellt das Sitosterin rein weisse, fettig glänzende, breite Blätter dar, die sich dem Aussehen nach in nichts vom Gallenstein-Cholesterin unterscheiden, jedoch nicht wie letzteres bei 145° (Hesse[1]) oder 148·5° (corr., Reinitzer[2]), sondern bei 137·5° (uncorr.) schmelzen.

Der Schmelzpunkt liegt somit zwischen jenem des Phytosterins von Hesse[3] (132·5°) und dem des Cholesterins. Dass es sich hiebei aber nicht um ein (etwa mit Phytosterin) verunreinigtes Cholesterin handelt, ergibt ausser den später zu erwähnenden Eigenschaften der Derivate, die toto genere von jenen des Cholesterins verschieden sind, schon die Bestimmung der specifischen Drehung des Sitosterins.

---

[1] Hesse, Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 192, S. 177.

[2] Reinitzer, Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 425.

[3] Hesse, l. c.

Zu diesem Behufe, sowie für die Zwecke der Analyse wurde das Sitosterin durch Überführung in das Acetat und Verseifung des letzteren mittelst Natriummethylat weiter gereinigt.

Dieses reine Sitosterin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in den für Cholesterin charakteristischen krystallwasserhaltigen Blättern, aus Äther in krystallwasserfreien Nadeln. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Ganz so wie das thierische Cholesterin gibt es die Liebermann-Burchard'sche Cholestolreaction, ebenso die Hesse-Salkowski-sche Reaction und die Schiff'sche Probe mit Salpetersäure und Ammoniak.

Der Schmelzpunkt des durch Acetylirung und nachfolgende Verseifung gereinigten Sitosterins bleibt unverändert bei 137·5°.

Erwähnt sei hier, dass Weizen- und Roggensitosterin sich hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte und der Eigenschaften ihrer Acetate vollständig gleich verhalten, weshalb weiterhin beide Präparate promiscue verwendet wurden.

Das Sitosterin ist links drehend. Die Bestimmung seines Drehungsvermögens wurde an zwei verschiedenen bei 100° getrockneten Portionen in Ätherlösung mittelst eines Landolt-schen Polarisationsapparates mit dreitheiligem Gesichtsfelde vorgenommen. Er wurden die nachfolgenden Werthe erhalten:

I.	II.
$c = 4 \cdot 5768$	$c = 3 \cdot 0136$
$l = 2$	$l = 2$
$\alpha = -2 \cdot 46°$	$\alpha = 1 \cdot 60°$
$[\alpha]_D = -26 \cdot 87°$	$[\alpha]_D = -26 \cdot 55°$

Als Mittel aus diesen Beobachtungen ergibt sich das Drehungsvermögen des Sitosterins $[\alpha]_D = -26 \cdot 71°$.

Zum Vergleiche wurde mit demselben Apparate auch das Drehungsvermögen von ätherischen Lösungen des thierischen Cholesterins bestimmt, dessen specifische Rotation in ätherischer Lösung Hesse[1] zu —31·12° angibt ($c = 2$). Es ergaben sich nachfolgende Zahlen:

[1] Hess , Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 192, S. 178.

I.	II.
$c = 3 \cdot 9776$	$c = 4 \cdot 2011$
$l = 2$	$l = 2$
$\alpha = -2 \cdot 40°$	$\alpha = -2 \cdot 51°$
$[\alpha]_D = -30 \cdot 17°$	$[\alpha]_D = 29 \cdot 99°$

III.

$$c = 6 \cdot 0286$$
$$l = 2$$
$$\alpha = -3 \cdot 57$$
$$[\alpha]_D = -29 \cdot 61°$$

Hieraus ergibt sich im Mittel $[\alpha]_D = -29 \cdot 92°$ für Gallensteincholesterin in Ätherlösung.

Die Verbrennungen des Sitosterins lieferten, ebenso wie die später zu berichtenden Analysen seiner Derivate, Resultate, welche am besten zu der von Mauthner und Suida[1] vorgeschlagenen wasserstoffärmeren Formel des Gallensteincholesterins $C_{27}H_{44}O + H_2O$ stimmen.

I. 0·2483 *g* lufttrockene Substanz verloren durch Trocknen bei 100° 0·0112 *g*.
II. 0·2485 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0108 *g*.
III. 0·2513 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0109 *g*.

Der gefundene Krystallwassergehalt beträgt also für 100 Theile:

I.	II.	III.	Im Mittel:
4·51	4·34	4·34	4·40

Die Berechnung ergibt für $C_{27}H_{46}O + H_2O$ einen Krystallwassergehalt von 4·45%, für $C_{27}H_{44}O + H_2O$ einen solchen von 4·47%.

Die Elementaranalysen gaben die folgenden Resultate:

I. 0·2359 *g* krystallwasserfreier Substanz lieferten 0·7295 *g* Kohlensäure und 0·2520 *g* Wasser.
II. 0·2404 *g* krystallwasserfreier Substanz lieferten 0·7433 *g* Kohlensäure und 0·2451 *g* Wasser.
III. 0·2371 *g* krystallwasserfreier Substanz lieferten 0·7342 *g* Kohlensäure und 0·2500 *g* Wasser.

[1] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 362.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{27}H_{44}O$	$C_{27}H_{46}O$
C	84·33	84·32	84·45	84·37	83·93
H	11·87	11·32	11·71	11·46	11·91

Nach diesen Analysen erscheint das Sitosterin als ein Isomeres des Cholesterins, wenn für letzteres die von Mauthner und Suida vorgeschlagene Formel angenommen wird. Die an Derivaten des Sitosterins (Sitosterylbenzoat, Sitosten s. u.) vorgenommene Moleculargewichtsbestimmung ergab, dass demselben die einfache Formel zukommt, und wir müssen dem Sitosterin daher folgende empirische Formel zuschreiben: $C_{27}H_{44}O + H_2O$.

Es handelte sich nunmehr darum, festzustellen, ob das Sitosterin wie das Cholesterin eine Äthylenbindung enthält, und ferner ob der Sauerstoff der Verbindung einer Hydroxylgruppe angehört.

Sitosterindibromid.

Das Sitosterin addirt Brom. Versetzt man analog dem Vorgange von Wislicenus und Moldenhauer[1] beim Cholesterin eine Schwefelkohlenstofflösung des Sitosterins mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so verschwindet die Farbe des Broms prompt, ohne dass sich Dämpfe entwickeln.

Die Bromirung wurde in der Weise vorgenommen, dass eine Bromlösung von bekanntem Gehalte zu der Lösung des Sitosterins aus der Burette zutropfen gelassen wurde. Schon ein geringer Überschuss macht sich durch die Färbung deutlich bemerkbar. Auf diese Weise wurde ermittelt, dass 1 *g* Sitosterin circa 0·417 *g* Brom verschluckt, was einer Aufnahme von zwei Atomen Brom in das Molekül der Verbindung entspricht. Ein grösserer Überschuss von Brom ist zu vermeiden, weil sich dann der Rückstand tiefdunkel verfärbt und nur sehr schwer gereinigt werden kann.

---

[1] Wislicenus und Moldenhauer Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 146, S. 178.

Die Schwefelkohlenstofflösung des Präparates wurde hierauf verdunstet, der gummiartige grünbraune Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt. Allmälig trat Krystallisation ein.

Die Reinigung des Productes ist schwierig. Umkrystallisation aus heissem Äther-Alkohol, wie sie Wislicenus und Moldenhauer beim Cholesterindibromid vornehmen, liefert hier keine guten Resultate. Wird die ätherische Lösung des Körpers mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, so sind die Verluste an Substanz gross. Man kann diesen Weg daher nur bei der Verarbeitung etwas grösserer Quantitäten von Ausgangsmaterial einschlagen. Nach mehrmaliger Behandlung in der angegebenen Weise erhält man ein ziemlich reinweisses Präparat, welches sich unter dem Mikroskop als ein dichter Filz feinster Nadeln darstellt. Es schmilzt unscharf bei 98° unter Zersetzung und Schwärzung, ähnlich wie das Cholesterindibromid.

Wie noch weiter unten durch die Brombestimmung aus den Dibromiden des Sitosterylacetates und des Sitostens schärfer dargethan werden wird, addirt somit das Sitosterinmolekül ein Molekül Brom und enthält demnach ebenso wie dasjenige des Cholesterins eine Äthylenbindung. Ferner ist es auch gleich diesem ein einwerthiger Alkohol; dies beweist das im Folgenden beschriebene Verhalten seiner Ester.

Sitosterylacetat.

Entwässertes Sitosterin wurde im Kölbchen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die noch warme weingelbe Lösung wurde mit Alkohol mehrmals zur Trockene abgedampft. Der blätterige Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte ein aus rein weissen, kleinen Schüppchen bestehendes Präparat, das bei 124·5° erweichte und bei 127° schmolz. Sein Schmelzpunkt liegt also höher als jener des Cholesterylacetates (114°). Auch zeigt die Schmelze im Gegensatz zu der des Cholesterylacetates kein Farbenspiel beim Erkalten, sondern erstarrt auch bei sehr langsamem Abkühlen ohne Weiteres wieder zu weissen Schüppchen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·2446 *g* Substanz lieferten 0·7324 *g* Kohlensäure und 0·2473 *g* Wasser.
II. 0·2622 *g* Substanz lieferten 0·7857 *g* Kohlensäure und 0·2629 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{27}H_{43}O.CH_3CO$	$C_{27}H_{45}O.CH_3CO$
C........	81·66	81·72	81·69	81·31
H........	11·23	11·10	10·80	11·21

Auch hier stimmen die Werthe für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Verbindung besser auf die um H_2 ärmere Formel, was wieder zu Gunsten einer Isomerie des Sitosterins mit dem Gallencholesterin spricht.

Auch der Essigsäureester des Sitosterins addirt Brom. Das in Äther gelöste Acetat wurde mit Brom in Schwefelkohlenstoff in geringem Überschuss versetzt und der Verdunstungsrückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Obzwar leichter erhältlich als das Sitosterindibromid, zeigt doch auch das Dibromid des Sitosterylacetates im Gegensatze zu jenem des Cholesterins geringe Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol fällt es in Form weisslicher Klümpchen, welche das Mikroskop in Sphäroidkrystalle auflöst, die an Form und Grösse sehr gleichartig sind und an das Aussehen rother Blutkörperchen erinnern. Der von Reinitzer[1] am Dibromid des Cholesterylacetates beobachtete Dimorphismus konnte bei dem unschön krystallisirenden Dibromid des Sitosterylacetates nicht constatirt werden.

Die Brombestimmung ergab, dass 2 Atome Brom angelagert worden waren.

0·1089 *g* Substanz lieferten 0·0712 *g* Bromsilber.

Daraus ergibt sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{43}O.CH_3CO.Br_2$
Br	27·82	27·30

[1] Reinitzer, Monatshefte für Chemie, IX, 430.

Sitosterylpropionat.

5 *g* bei 100° getrocknetes Sitosterin wurden im Kölbchen mit überschüssigem Propionsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; die gelbliche Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem gelblichen blätterigen Kuchen, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde und weisse cholesterinartige Blättchen lieferte, deren Schmelzpunkt scharf bei 108·5° liegt. Beim Abkühlen der Schmelze zeigt der Ester keine Spur von Irisiren, im Gegensatze zu dem Cholesterylpropionat mit seinem bekannten, von Obermüller[1] beschriebenen Farbenspiel beim Erstarren.

Die Analyse ergab:

0·2455 *g* Substanz gaben 0·7356 *g* Kohlensäure und 0·2457 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{27}H_{43}O.C_2H_5CO$	$C_{27}H_{45}O.C_2H_5CO$
C	81·72	81·81	81·45
H	11·12	10·91	11·31

Auch hier bestätigte sich somit die für das Sitosterin acceptirte H_2-ärmere Cholesterinformel.

Sitosterylbenzoat.

5 *g* Sitosterin und 7 *g* Benzoësäureanhydrid wurden nach dem von Reinitzer[2] für das Cholesterin in Anwendung gebrachten Verfahren durch zwei Stunden im offenen Kölbchen im Paraffinbade auf 190—200° erwärmt. Zur Reinigung der stark braunen zerriebenen Schmelze konnte jedoch nicht Methylalkohol verwendet werden, welcher nach Reinitzer beim Cholesterylbenzoat gute Dienste leistet, weil er in unserem Falle fast nichts von dem verunreinigenden braunen Farbstoffe löst. Die Schmelze wurde vielmehr einigemale mit kleinen Mengen Äther ausgezogen, wobei neben etwas Benzoat die

[1] Obermüller, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV, S. 39.
[2] Reinitzer, Monatshefte für Chemie, IX, 435.

Verunreinigung in Lösung geht und die Hauptmasse des Esters fast rein weiss zurückbleibt. Derselbe konnte nicht, wie das beim Cholesterylbenzoat anwendbar ist, aus heisser Benzol-Alkoholmischung umkrystallisirt werden, weil er in Benzol zu leicht löslich ist. Aus heissem Aceton fällt er in Form kleiner Kryställchen, die sich unter dem Mikroskop als oblonge rechtwinkelige Tafeln präsentiren.

Am besten wird das Sitosterylbenzoat durch Lösen in Äther und Versetzen der ätherischen Flüssigkeit mit Alkohol erhalten.

Es stellt rechtwinkelige Täfelchen dar, die im Gegensatze zu dem quadratischen Cholesterylbenzoat[1] und ähnlich wie die Benzoate des Paracholesterins (Reinke und Rodewald[2]), des Bohnen-, Wicken-, Erbsen- und Lupinencholesterins (Jacobson[3]), des Caulosterins (Schulze und Barbieri[4]), kurz der meisten Phytosterine bedeutend länger als breit sind. Es schmilzt bei 145—145·5° zu einer klaren Flüssigkeit und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Bräunung. Beim Sitosterylbenzoate treten somit nicht jene Erscheinungen auf, welche Reinitzer beim Schmelzen des Cholesterylbenzoates beobachtete. Dieses schmilzt zunächst bei 145° zu einer trüben Flüssigkeit, um dann bei 178·5° einen zweiten Schmelzpunkt zu zeigen, indem die Flüssigkeit bei dieser Temperatur sich plötzlich klärt.

Das Sitosterylbenzoat ist der einzige mir bekannt gewordene Ester des Sitosterins, dessen Schmelze beim Erkalten ein rudimentäres Farbenspiel aufweist.

Die Verbrennung der Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0·2895 *g* Substanz lieferten 0·8874 *g* Kohlensäure und 0·2678 *g* Wasser.

II. 0·2260 *g* Substanz lieferten 0·6925 *g* Kohlensäure und 0·2038 *g* Wasser.

---

[1] Siehe die Abbildung bei Schulze und Barbieri, Journal für prakt. Chemie. Neue Folge, Bd. 7, S. 163.

[2] Reinke und Rodewald, Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 207, S. 229.

[3] Jacobson, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XIII, S. 32.

[4] Journal für prakt. Chemie, [2], Bd. 25, 165.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{27}H_{43}O.C_6H_5CO$	$C_{27}H_{45}O.C_6H_5CO$
C	83·60	83·56	83·61	83·26
H	10·27	10·02	9·83	10·20

Das Sitosterylbenzoat wurde auch zur Bestimmung der Moleculargrösse des Sitosterins verwendet. Benützt wurde die kryoskopische Methode in Naphtalin als Lösungsmittel.

I. 0·2074 *g* Substanz bewirkten in 15 *g* Naphtalin eine Depression des Erstarrungspunktes um 0·200°;
II. 0·3007 *g* Substanz unter denselben Bedingungen eine solche von 0·270°.

Daraus das Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{27}H_{43}O.C_6H_5CO$
483·9	549·3	488

Dem Sitosterin kommt somit die einfache Formel zu.

Sitosterylchlorid.

5 *g* entwässertes Sitosterin wurden nach dem von Mauthner und Suida[1] für das Cholesterin angegebenen Verhältnisse mit 2·7 *g* Phosphorpentachlorid in der Reibschale gut verrieben. Es entsteht zuerst eine bräunliche teigige Masse, welche nach einigem Stehen unter Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbade fest und bröckelig wird. Die ätherische Lösung dieses Reactionsproductes hinterlässt einen warzig krystallinischen Rückstand. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigt der letztere dasselbe Verhalten wie Cholesterylchlorid. Mit fortschreitender Reinheit des Productes wird dasselbe nämlich immer schwerer löslich, und schliesslich bleibt beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol ein braunes, in der Kälte zu einer wachsartigen Masse erstarrendes Öl zurück, aus welchem durch weiteres Auskochen mit verdünntem Alkohol kein Chlorid mehr gewonnen werden kann.

[1] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 87.

Mauthner und Suida[1] haben beim Cholesterylchlorid aus diesem alkoholunlöslichen Rückstande Cholesteryläther gewonnen. Wenn man aber ihrem Verfahren entsprechend den bei der Bereitung des Sitosterylchlorides verbleibenden Rückstand in Benzol löst und die Lösung mit Alkohol fällt, erhält man nur neuerliches Chlorid, nicht den erwarteten Sitosteryläther. Der Nebenprocess der Wasserabspaltung, welcher bei der Chlorirung des Cholesterins in geringem Umfange sich nebenher abspielt, scheint also bei der gleichen Behandlung des Sitosterins auszubleiben.

Die ersten Auskochungen des Reactionsproductes mit verdünntem Alkohol liefern ein noch unreines Präparat. Die Elementaranalyse und die Chlorbestimmung von einem derartigen Präparate zeigte, dass es sich nur um mit Chlorid verunreinigtes Ausgangsmaterial handelte.

Die aus den späteren Auskochungen erhaltene Substanz hingegen zeigt die erwartete Zusammensetzung. Sie stellt ein blendend weisses, kleinblätterig krystallinisches Product dar, welches bei 82° erweicht und sintert, und ziemlich scharf bei 87·5° schmilzt. Die Schmelze zeigt beim Erkalten kein Farbenspiel.

Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0·2156 *g* Substanz gaben 0·6388 *g* Kohlensäure und 0·2135 *g* Wasser.
II. 0·2227 *g* gaben 0·6577 *g* Kohlensäure und 0·2206 *g* Wasser.
III. 0·4194 *g* gaben 0·1520 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{27}H_{43}Cl$	$C_{27}H_{45}Cl$
C	80·85	80·54	—	80·49	80·12
H	11·00	11·01	—	10·69	11·13
Cl	—	—	8·96	8·82	8·75

Sitosten.

Mauthner und Suida[2] haben aus dem Cholesterylchlorid durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung

[1] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 41.
[2] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 87.

den zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das von Walitzky[1] aufgefundene Hydrocholesterylen, oder nach der Nomenclatur der erstgenannten Autoren das Cholesten, gewonnen. Es wurde nun auch das Sitosterylchlorid in der von Mauthner und Suida angegebenen Weise der Reduction unterworfen.

2 *g* Sitosterylchlorid wurden in 60 cm^3 heissen Amylalkohols gelöst und die Flüssigkeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten. In die Lösung wurde hierauf Natrium eingetragen. Die Anfangs gelb werdende Flüssigkeit erscheint gegen Ende der Reaction wieder vollständig farblos. Die noch warme amylalkoholische Lösung wurde dann zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, hierauf abgehoben und auf dem Wasserbade verdunstet, wobei ein gelblicher, deutlich krystallinischer Rückstand verbleibt.

Dieser letztere wurde nunmehr mit 95%igem Alkohol einigemale ausgekocht. Es geht hiebei, ganz wie beim Cholesten, Anfangs ein grösserer, später ein geringerer Theil in Lösung, der beim Erkalten in chlorfreien, sehr schönen, farblosen, breiten Nadeln auskrystallisirt; schliesslich hinterbleibt ein alkoholunlöslicher Rückstand, der in Äther gelöst wird; diese ätherische Lösung liefert auf Zusatz von Alkohol eine neuerliche sehr reine Krystallisation von Sitosten.

Der durch seine ausserordentliche Krystallisationstendenz ausgezeichnete Kohlenwasserstoff zeigt je nach der Art des Erwärmens verschiedene Schmelzpunkte.

Dasselbe Präparat schmolz bei raschem Erwärmen sehr scharf bei 61°, bei langsamem Erhitzen nach vorausgehender Erweichung bei 63° und bei äusserst langsamem Erwärmen nach (bei 60° beginnender) Erweichung unscharf bei 67—68°.

Es sei hier daran erinnert, dass der Schmelzpunkt des Cholestens bei 89—90° liegt.

Um das Sitosten noch weiter gegenüber dem Cholesten zu charakterisiren, wurde auch sein Drehungsvermögen im Landolt'schen Polarisationsapparate bestimmt. Es ergab sich bei einer Concentration der ätherischen Lösung $c = 3 \cdot 596$ im

---

[1] Walitzky, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, IX, 1310.

2 *dm*-Rohr eine Ablenkung der Polarisationsebene nach links um 2·79°. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D = -38 \cdot 79°$. In annähernd derselben Concentration zeigt das Cholesten eine viel grössere specifische Rotation: $[\alpha]_D = -56 \cdot 29°$ (Mauthner und Suida).

Eine Elementaranalyse des Sitostens lieferte die nachfolgenden Zahlen:

0·2646 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·8515 *g* Kohlensäure und 0·2938 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{27}H_{44}$	$C_{27}H_{46}$
C........	87·74	88·04	87·57
H........	12·33	11·96	12·43
Zusammen	100·07	100·00	100·00

Die gefundenen Werthe sprechen auch hier zu Gunsten der H_2-ärmeren Formel des Sitostens, beziehungsweise des Sitosterins, während gerade die von Mauthner und Suida für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Cholestens ermittelten Zahlen die einzigen sind, welche ihrer für das Cholesterin angenommenen wasserstoffärmeren Formel ungünstig zu sein scheinen.

Am Sitosten wurde auch noch eine Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin vorgenommen.

I. 0·1645 *g* Substanz bewirkten in 15 *g* Naphtalin eine Depression des Erstarrungspunktes um 0·200°.

II. 0·2631 *g* Substanz brachten eine solche von 0·300° hervor.

Daraus das Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{27}H_{44}$
383·8	409·2	368

Auch hier ergibt sich, dass dem Sitosten, beziehungsweise dem Sitosterin die einfache Formel zukommt.

Das Sitosten addirt Brom geradeso wie sein zugehöriger Alkohol, das Sitosterin. Da Mauthner und Suida am Cholestendibromid die interessante Beobachtung machten, dass dasselbe

in zwei durch Schmelzpunkt und Krystallform verschiedenen Formen auftritt, wurde zur Charakterisirung des Sitosterins auch das Dibromid des Sitostens dargestellt. Wie alle mir bekannt gewordenen Bromadditionsproducte des Sitosterins und seiner Derivate krystallisirt dasselbe unschön, im Gegensatz zu den Dibromiden der Ester des Cholesterins und des Cholestens, welche (theilweise) ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzen.

Sitosten, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde aus der Burette mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff von bekanntem Gehalte versetzt. Die Endreaction tritt recht deutlich ein.

1 *g* Sitosten verbraucht circa 0·435 *g* Brom, was der Anlagerung von 2 Atomen Brom entspricht.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung des Reactionsproductes hinterlässt, verdunstet, ein langsam erstarrendes, bräunliches Öl. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, worauf eine Abscheidung weisslicher mikrokrystallinischer Massen eintritt. Diese Reinigungsprocedur muss einigemale vorgenommen werden; ein ganz rein weisses Product ist schwer zu erhalten. Eine Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol ist wegen der äusserst geringen Löslichkeit des Präparates in Alkohol undurchführbar.

Die ätherisch-alkoholischen Mutterlaugen, welche von den krystallinischen Massen abgesaugt werden und welche den Mutterlaugen von der Darstellung des β-Cholestendibromids entsprechen, aus denen Mauthner und Suida die derben prismatischen Krystalle des α-Cholestendibromids erhielten, hinterlassen beim Verdunsten kaum einen nennenswerthen Rückstand, höchstens etwas braunen Lack. Es scheint also nur ein Sitostendibromid von geringer Krystallisationsfähigkeit zu existiren, was abermals einen wichtigen Unterschied gegenüber dem Cholesterin bedeutet.

Die weisslichen Massen des Sitostendibromids bestehen der mikroskopischen Untersuchung zu Folge aus Rosetten von flachen breiten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Substanz ist sehr unscharf; sie erweicht bei 70°, wird aber erst bei 105 bis 110° flüssig.

Eine Analyse ergab die erwarteten Resultate:

I. 0·1815 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4087 *g* Wasser.

II. 0·2466 *g* lieferten 0·1769 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{27}H_{44}Br_2$	$C_{27}H_{46}Br_2$
C........	61·41	—	61·36	61·19
H.......	8·34	—	8·33	8·69
Br.......	—	30·53	30·30	30·12

Hiemit sind die Eigenschaften des Sitosterins und seiner Derivate, soweit sie bisher zu meiner Kenntniss gelangten, erschöpft, und ich will nur noch anhangsweise über eine wahrscheinlich vom Sitosterin verschiedene, dasselbe begleitende Substanz berichten, welche noch nicht Gegenstand eingehenderer Untersuchungen werden konnte.

Para-Sitosterin.

Aus den vereinigten alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Sitosterins wurde durch Abdestilliren des Alkohols in geringen Mengen eine Substanz erhalten, welche nach viermaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol trotz reinweisser Farbe constant den Schmelzpunkt 132·5° zeigte, im Übrigen aber dem Sitosterin, beziehungsweise dem Cholesterin äusserlich völlig glich.

Der Körper wurde behufs Reinigung in das Acetat übergeführt und das letztere durch Verseifung mit Natriummethylat zerlegt.

Es resultirte ein blendend weisses Präparat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren dauernd den Schmelzpunkt 127·5° (uncorr.) zeigte.

I. 0·2212 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen im Wasserbad-Trockenschranke 0·100 *g* an Gewicht.

II. 0·7517 *g* lufttrockene Substanz verloren unter den gleichen Bedingungen 0·0351 *g* an Gewicht.

Hieraus der Krystallwassergehalt in 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{27}H_{44}+H_2O$
I.	II.	
4·52	4·67	4·47

I. 0·2112 *g* entwässerte Substanz lieferten 0·6540 *g* Kohlensäure und 0·2241 *g* Wasser.

II. 0·2416 *g* wasserfreie Substanz gaben 0·7457 *g* Kohlensäure und 0·2546 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{27}H_{44}O$
	I.	II.	
C	84·45	84·22	84·37
H	11·78	11·70	11·46

Wir begegnen nach den Resultaten der vorstehenden Analysen hier abermals einem Körper, für welchen die H_2-ärmere Formel zutrifft, die Mauthner und Suida dem Cholesterin beilegen, also einem Isomeren des Sitosterins.

Dass es sich nicht um Sitosterin selbst handelt, macht die Bestimmung des Drehungsvermögens der neuen Substanz wahrscheinlich. Bei einer Concentration $c = 2·8664$ zeigte die ätherische Lösung im 2 *dm*-Rohr eine Rotation der Polarisationsebene nach links um 1·19°. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D =$ —20·8°. Das Para-Sitosterin dreht also bedeutend schwächer als das Sitosterin.

Das Para-Sitosterylacetat, in der üblichen Weise aus dem Alkohol erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol nicht in Form kleiner Schüppchen, wie das Sitosterylacetat, sondern in langen nadelartigen Blättern. Es zeigt den unscharfen Schmelzpunkt 115—120°, schmilzt also niedriger als das analoge Derivat des Sitosterins.

Die Elementaranalyse des Acetats, wiewohl sie nicht besonders gut zu der Formel $C_{27}H_{43}O.CH_3CO$ stimmende Werthe lieferte, ergab jedenfalls, dass es sich bei dem Para-Sitosterin um einen einwerthigen Alkohol handelt.

0·1918 *g* Substanz lieferten 0·5784 *g* Kohlensäure und 0·1920 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{43}O.CH_3CO$
C........	82·24	81·69
H	11·12	10·80

Eine Moleculargewichtsbestimmung des Para-Sitosteryl-acetates ergab, dass auch dem Para-Sitosterin die einfache Formel zukommt.

I. 0·1510 *g* Substanz in 15 *g* Naphtalin erniedrigten den Erstarrungspunkt um 0·165°.

II. 0·2699 *g* Substanz bewirkten unter denselben Bedingungen eine Depression von 0·265°.

Daraus das Moleculargewicht:

Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{27}H_{43}O.CH_3CO$
427 5	475·3	426

Das Para-Sitosterin enthält eine doppelte Bindung wie Cholesterin und Sitosterin. Eine Schwefelkohlenstoff-Lösung des Körpers absorbirte die berechnete Menge von Brom, welches, in Schwefelkohlenstoff gelöst, aus der Burette zufliessen gelassen wurde. Die Reindarstellung des Reactionsproductes musste wegen der geringen verwendeten Menge unterbleiben.

Hingegen wurde das Dibromid des Para-Sitosterylacetates krystallinisch erhalten. 0·5 *g* Para-Sitosterylacetat verbrauchten circa 0·187 *g* Brom, d. h. es lagerten sich 2 Atome Brom an das Acetatmolekül an. Die Endreaction war jedoch nicht deutlich erkennbar, da gegen Ende der Bromirung starkes Rauchen auftrat. Es wurde daher mit dem Bromzusatz innegehalten, ohne dass noch deutliche Bromfärbung eingetreten war, um eine Substitution neben der Addition zu vermeiden. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, der in Äther gelöst wurde; beim Versetzen der Lösung mit Alkohol entstand sofort eine ziemlich rein weisse mikrokrystallinische Fällung. Das Product hat offenbar

eine grössere Krystallisationstendenz als das analoge Präparat aus dem Sitosterin. Unter dem Mikroskop präsentirt es sich, abweichend von dem entsprechenden Derivat des Sitosterins, in der Form von Sphäroiden, die aus Blättern bestehen. Es erweicht bei 104·5° und schmilzt bei 112°.

Die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0·1470*g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte 0·0951*g* Bromsilber

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{43}Br_2O.CH_3CO$
Br	27·53	27·30

Es ist nach diesen wenigen über das Para-Sitosterin mitgetheilten Thatsachen wahrscheinlich, dass es einen weiteren dem Cholesterin und Sitosterin isomeren Körper repräsentirt. Ob es ein ständiger oder ein wechselnder Begleiter sowohl des Weizen- als des Roggensitosterins oder nur des einen von beiden ist, kann nicht entschieden werden, da es aus den vereinigten Mutterlaugen von der Sitosterindarstellung gewonnen wurde.

Im Vorstehenden wurde das Sitosterin und Para-Sitosterin hauptsächlich dem thierischen Cholesterin gegenüber charakterisirt, weil die zum Vergleiche mit ihren Derivaten heranzuziehenden Abkömmlinge der Phytosterine noch nicht bekannt sind. Im Nachfolgenden mögen die wenigen bisher bekannt gewordenen Eigenschaften der anderen Phytosterine mit den entsprechenden des Sitosterins und Para-Sitosterins verglichen werden.

Die älteste Angabe über das ubiquitäre Vorkommen von »Cholesterin« in den Pflanzentheilen stammt von Beneke,[1] welcher in »Saaterbsen«, »jungem Grün«, »Samen« etc. eine Substanz fand, die H. Kolbe als Cholesterin identificierte. Diese sowie zahlreiche weitere Angaben, z. B. die von Ritthausen[2]

---

[1] Beneke, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 122, S. 249.

[2] Ritthausen, Jahresber. über die Fortschr. der Chemie, 1863, S. 544.

über Cholesterin in Weizenkleber, von Hoppe-Seyler[1] über solches in Maiskörnern, von Tschirch[2] über solches aus Gras sind nur auf die Constatirung des Vorhandenseins von Cholesterin gerichtet und nicht eingehend genug, um zur Differenzirung dieser verschiedenen Phytosterine benützt werden zu können.

Im Nachfolgenden soll auch die grosse Anzahl von Alkoholen ausgeschieden werden, welche entweder ein kleineres Molekül besitzen als das Cholesterin, wie Quebrachol, Cupreol, Cinchol (Hesse[3]), Cholestol (C. Liebermann,[4] Hesse[5]), Phaseol, Lupeol (Likiernik[6]), oder ein grösseres wie das Homosterin (Marino-Zuco[7]), oder als zweiwerthige Alkohole fungiren wie das Onocerin (Thoms[8]), kurz es sollen nur die echten Phytosterine berücksichtigt werden, d. h. also jene Körper, welche aller Wahrscheinlichkeit nach dem Gallenstein-cholesterin isomer sind und wie dieses eine doppelte Bindung und eine Hydroxylgruppe enthalten. Leider sind die meisten Angaben in der Literatur nicht eingehend genug, um über alle diese drei Punkte Aufschluss zu geben. Trotzdem findet sich eine Reihe von wohlcharakterisirten Körpern, welche mit der grössten Wahrscheinlichkeit als echte Phytosterine zu betrachten sind.

Diese sind:

I. Das Phytosterin aus Calabarbohnen (Hesse[9]) aus Colchicumsamen (Paschkis[10]), aus *Pisum sativum* (Likiernik[11]),

---

[1] Hoppe-Seyler, Medicin.-chem. Untersuch., 1866.

[2] Tschirch, Verhandlungen der Gesellsch. deutscher Naturf., 66. Versammlung, 1894, 2. Theil, II. Hälfte, S. 385.

[3] Hesse, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 211, S. 272, 1882; Bd. 228, S. 291, 1885.

[4] C. Liebermann, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., Bd. 17, S. 871, Bd. 18, S. 1803.

[5] Hesse, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 234, S. 377.

[6] Likiernik, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV, S. 420.

[7] Marino-Zuco, Rendiconti d. r. accad. d. Lincei, 1889, *5*, 1º Sem., p. 527.

[8] Thoms, Arch. der Pharm., Bd. 235, 1897.

[9] Hesse, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 192, S. 175.

[10] Paschkis, Zeitschrift für physiol. Chemie, VIII, 356.

[11] Likiernik, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV, S. 427.

ferner das Bohnen-, Wicken-, Erbsencholesterin (Jacobson[1]), das Lupinencholesterin (Jacobson,[2] Schulze und Barbieri[3]);

II. das Paraphytosterin aus den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* (Likiernik[4]);

III. das Paracholesterin aus *Aethalium septicum* (Reinke und Rodewald[5]);

IV. das Caulosterin aus dem hypocotylen Glied der Lupinenkeimlinge (Schulze und Barbieri[6]);

V. das Hydrocarotin aus *Daucus carota*, dessen Molekül Anfangs von Husemann[7] zu klein angenommen wurde ($C_{18}H_{32}O + H_2O$), so dass es nicht zu den echten Phytosterinen zu zählen wäre, welches aber später Arnaud[8] unter Chevreul's Leitung als Phytosterin erkannte, was Reinitzer[9] bestätigt;

VI. das Ergosterin aus *Secale cornutum* (Tanret[10]);

VII. das Gerstencholesterin (Wallerstein[11]) und das Sitosterin;

VIII. das Para-Sitosterin.

Die wichtigsten physikalischen Constanten dieser Körper mögen nun zum Zwecke der Vergleichung ihrer Eigenschaften tabellarisch zusammengestellt werden.

---

1 Jacobson, ibid., Bd. XIII, S. 32 ff.

2 L. c.

3 Schulze und Barbieri, Journal für prakt. Chemie. Neue Folge, Bd. 25, S. 159.

4 Likiernik, l. c. S. 430.

5 Reinke und Rodewald, Liebig's Ann., Bd. 207, S. 229.

6 Schulze und Barbieri, l. c. S. 165.

7 Husemann, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 117, S. 200.

8 Arnaud, Comptes-rend., Bd. 103, S. 1319.

9 Reinitzer, Monatshefte für Chemie, Bd. VII, S. 597.

10 Tanret, Annales de chim. et de phys., [6], Bd. 20, S. 289.

11 Wallerstein, Forschungsber. der freien Vereinig. bayer. Vertret. der angew. Chemie, III. Jahrg., Heft 12.

Übersichtstabelle über die Phytosterine.

Name der Substanz	Schmelzpunkt der Grundsubstanz	Krystallform der Grundsubstanz	$[\alpha]_D$ der Grundsubstanz	Schmelzpunkt des Acetates	Krystallform des Acetates	Schmelzpunkt des Benzoats	Krystallform des Benzoats
Phytosterin Hesse	132—133°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—34·2° in Chloroform	120°	Aus Alkohol in kleinen Blättchen	—	—
Phytosterin Paschkis	133°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—32·7° in Chloroform	—	—	—	—
Bohnencholesterin Jacobson	131·5 bis 132·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—32·39° —31·95°	125—126°	Aus Alkohol in langen Nadeln	144—145°	Oblonge rectanguläre Blätter
Wickencholesterin Jacobson	134—135°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—31·94° —32·6° —32·27°	119—120°	Aus Alkohol in langen Nadeln	147°	Oblonge rectanguläre Blätter
Erbsencholesterin Jacobson	132—133°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—30·53° —30 41°	117—118°	Aus Alkohol in langen Nadeln	145—146°	Oblonge rectanguläre Blätter
Lupinencholesterin Jacobson	135·5 bis 136·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—33·43° —32·95°	124—125°	Aus Alkohol in langen Nadeln	144—145°	Oblonge rectanguläre Blätter
Lupinenphytosterin Schulze und Barbieri	136—137°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—36·4° in Chloroform	—	—	—	Oblonge rectanguläre Blätter

Phytosterin aus *Pisum sativum* Likiernik	135°	--	—	120°	—	145°	—
Paraphytosterin Likiernik	149 –150°	Aus Alkohol in cholesterinartigen Blättern	—44·1°	—	—	142 -- 143°	Aus Äther in matten dünnen Prismen
Paracholesterin Reinke und Rodewald	134 bis 134·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	–28·88° —27·24°	—	—	127—128°	Dünne, oblonge, rectanguläre Blättchen
Caulosterin Schulze und Barbieri	158—159°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—49·6° in $CHCl_3$	—	—	145°	Oblonge rectanguläre Blätter
Hydrocarotin Arnaud	136·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—35·0°	—	—	—	—
Hydrocarotin Reinitzer	137·4° (uncorr.), 138·2° (corr.)	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—37·4°	127·6°	Kleine Schüppchen	144—145°	Quadratische dicke Täfelchen wie beim thierischen Cholesterin
Ergosterin Tanret	154°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—114°	169—176°	Blätter	—	—
Gerstencholesterin Wallerstein	137—138°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—	—	—	—	—
Sitosterin Burián	137·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—26·87° —26·55°	127·5°	Kleine Schüppchen	145·5°	Oblonge rectanguläre Blätter
Para-Sitosterin Burián	127·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—20·8°	115—120°	Lange nadelartige Blätter	—	—

Diese Tabelle ergibt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das Sitosterin von allen anderen Phytosterinen verschieden ist, ausgenommen vielleicht das allerdings nicht genügend charakterisirte Gerstencholesterin Wallerstein's. Das Hydrocarotin, dessen Schmelzpunkt ebenso wie der seines Acetates mit dem des Sitosterins, beziehungsweise des Sitosterylacetates übereinstimmt,[1] unterscheidet sich von dem Sitosterin durch sein Drehungsvermögen und durch die Krystallform seines Benzoates.

Das Para-Sitosterin, welches den niedrigsten Schmelzpunkt aller bisher bekannten Cholesterine zeigt (mit Ausnahme des Koprosterins von Bondzyński und Humnicki,[2] das mangels doppelter Bindung nicht zu den eigentlichen Cholesterinen zählt), scheint gleichfalls ein chemisches Individuum zu sein; obzwar seine zureichende Charakterisirung noch aussteht, scheint diese Ansicht bezüglich des Para-Sitosterins doch mindestens ebenso gut fundirt, wie bezüglich der meisten übrigen Phytosterine, welche bisher gleichfalls nicht ausreichend scharf individualisirt erscheinen.

---

[1] Das Übereinstimmen der Schmelzpunkte der Benzoate ist in der Cholesteringruppe nicht charakteristisch.

[2] Bondzińsky und Humnicki, Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XXXII, S. 396.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1897. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

MIT 3 TEXTFIGUREN.



WIEN, 1897.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1897 des CVI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XIX. SITZUNG VOM 7. OCTOBER 1897.

Erschienen sind im Laufe der akademischen Ferien: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. b, Heft IV—VI (April bis Juni 1897); Abth. III, Heft V (Mai). — Monatshefte für Chemie, Bd. 18, Heft VI—VII (Juni und Juli) und Heft VIII (August). — Der akademische Almanach für 1897 (47. Jahrgang).

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident der kaiserlichen Akademie Prof. E. Suess, begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien.



Der Vorsitzende gibt der tiefen Trauer Ausdruck über das am 30. Juli d. J. erfolgte Hinscheiden des Präsidenten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Seiner Excellenz

des Herrn

k. u. k. wirklichen Geheimen Rathes

DR. ALFRED RITTER VON ARNETH,

Directors des k. k. geheimen Haus-, Hof- und Staatsarchives.

Die Mitglieder geben ihr Beileid über diesen schmerzlichen Verlust durch Erheben von den Sitzen kund.

Der Secretär theilt mit, dass die wissenschaftliche Expedition S. M. Schiff »Pola« in die südliche Hälfte des Rothen Meeres am 4. September l. J. den Centralhafen von Pola verlassen hat und dass die Mitglieder derselben bei der Abfahrt von Seite der kaiserlichen Akademie auf telegraphischem Wege beglückwünscht worden sind.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar: Herr Prof. Dr. Karl Exner in Innsbruck für die Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede und die Herren Geh. Regierungsrath Director Dr. H. C. Vogel in Potsdam und Director A. Karpinsky in St. Petersburg für die Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Herr Dr. Hermann F. Müller, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, dankt für die ihm als Mitglied der wissenschaftlichen Expedition nach Bombay durch die kaiserliche Akademie ermöglichte Gelegenheit zu Studien über die indische Beulenpest.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übersendet eine Abhandlung von Dr. Eduard Graeffe, Inspector der zoologisch-zootomischen Übungsstation in Triest, betitelt: »Vorläufiger Bericht über die mikroskopischen Organismen des aus der Tiefe des Rothen Meeres gedredschten Schlammes der Expedition S. M. Schiff »Pola« in den Jahren 1895—1896«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss übersendet eine Abhandlung des Herrn A. Thraen, Pfarrer in Dingelstaedt, betitelt: »Bestimmung der Bahn des periodischen Kometen von Wolf (Komet 1884 III und 1891 II)«.

Die k. u. k. Marine-Section übermittelt zu den bereits vorgelegten und für die akademischen Denkschriften bestimmten wissenschaftlichen Arbeiten über die von den k. u. k. See-Officieren während der Reise in die nördliche Hälfte des Rothen Meeres 1895—1896 ausgeführten Beobachtungen weitere zwei Arbeiten, und zwar:

V. »Meteorologische Beobachtungen« und

VI. »Geodätische Untersuchungen«,

beide ausgeführt von dem Linienschiffs-Lieutenant Cäsar Arbesser v. Rostburg.

Das Mitglied des wissenschaftlichen Stabes der Expedition S. M. Schiff »Pola« in das Rothe Meer, Herr Regierungsrath Prof. J. Luksch in Fiume, übersendet sein Manuscript über die in den Jahren 1895—1896 in der nördlichen Hälfte dieses Meeres ausgeführten »Physikalischen Untersuchungen«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über das innere Virial eines elastischen Körpers«, von Prof. Dr. J. Finger an der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. »Über den Feuerbach'schen Kreis«, von Prof. Dr. Benedikt Sporer am königl. würtemb. Gymnasium in Echingen.
3. »Eine neue Theorie des Sonneninnern«, von Herrn Knopslich-Rowel, d. Z. in Berlin.

Herr Max v. Groller, k. u. k. Oberst i. R. in Wien, übersendet einen vorläufigen Bericht über seine im Monat August l. J. mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführten Vorarbeiten zur Vermessung des Pasterzen-Gletschers.

Herr Josef E. Pfiel, Chemiker in Wien, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Zeichnung und Beschreibung eines neuartigen Motors für expandirende Gase oder Dämpfe«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. »Über das aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehende Glykol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure«, von Dr. Rich. Reik.
2. »Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. II. Das Verhalten des Magnesiums«, von Ad. Lieben.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende fünf Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

1. »Über die Dimorphie der α-Hemipinmethylestersäure«, von Dr. Rud. Wegscheider.
2. »Untersuchungen über die Esterbildung«, von Dr. Rud. Wegscheider.
3. »Über eine allgemein anwendbare Methode der Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen«, von Dr. Franz Wenzel.
4. »Über die directe Einführung von Hydroxyl in das β-Oxypyridin«, von Rich. Kudernatsch.
5. »Über das β-Acetacetylpyridyl«, von Andor Ferenczy.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Herrn Eduard Mazelle, Adjunct am astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest, betitelt: »Tägliche Periode des Niederschlages in Triest«.

Herr Prof. J. Liznar in Wien überreicht den II. Theil seiner Arbeit, betitelt: »Die Vertheilung der erdmagnetischen Kraft in Österreich-Ungarn zur Epoche 1890·0 nach den in den Jahren 1889 bis 1894 ausgeführten Messungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cabreira A., Sur la Géométrie des courbes transcendantes. Lissabon, 1896. Traduit du Portugais par Jorge Frederico D'Avillez. 8°.

Dosamantes J. C., Théorie sur les rayons invisibles (Cathodiques et X). Mexico, 1897. 8°.

Foveau de Courmelles, Traité de Radiographie médicale et scientifique. Paris, 1897. 8°.

Hanssen C. J. T., Reform chemischer und physikalischer Berechnungen. München, 4°.

Lilje C. A., Die Gesetze der Rotationselemente der Himmelskörper. Stockholm, 1897, 8°.

Socolow S., Des Planètes se trouvant vraisemblement au delà de Mercure et de Neptune. Moskau, 1897. 8°.

Zur Kenntniss des Pinacolins

von

Dr. **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

M. Delacre hat vor einiger Zeit zwei Abhandlungen in den Compt.-rend., CXXII, p. 1202 und CXXIII, p. 245, veröffentlicht, in welchen er, gestützt auf seine Untersuchungen der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Pinacolin und von Jodwasserstoff auf den Pinacolinalkohol, die Ansicht ausspricht, man müsse dem Pinacolin die zuerst von Friedel und Silva aufgestellte symmetrische Structurformel

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & & | \\ C & — & C \\ & \diagdown O \diagup & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

beilegen und die Butlerow'sche Ketonformel

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CO & \\ & | & \\ & C & \\ \diagup & | & \diagdown \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

fallen lassen. Der Verfasser erwähnt zwar des Tetramethyläthylenoxyds, welches von Eltekow durch Addition von unterchloriger Säure zu Tetramethyläthylen und Behandlung des Chlorhydrins mit Ätzkali erhalten wurde, meint jedoch, dass

bei diesen Reactionen eine Molecularumlagerung nicht ausgeschlossen sei und daher die dem Tetramethylenoxyd zugeschriebene Structurformel dem Pinacolin zukomme.

So unwahrscheinlich auch diese Ansicht war — in Folge der ausgesprochenen Ketonnatur des Pinacolins und der Bildung von Trimethylessigsäure bei der Oxydation —, so schien dieselbe dennoch durch die Resultate der Arbeiten von Glücksmann[1] und Schindler,[2] welche im Lieben'schen Laboratorium einige Jahre vorher ausgeführt worden waren, eine wichtige Stütze zu erhalten.

Glücksmann hatte nämlich durch Oxydation des Pinacolins $C_6H_{12}O$ mit alkalischer Permanganatlösung eine Ketonsäure $C_6H_{10}O_3$ erhalten, welche er Trimethylbrenztraubensäure nannte und durch Reduction mit Natriumamalgam in eine Oxysäure $C_6H_{12}O_3$, die Trimethylmilchsäure überführen, konnte. Er zeigte ferner, dass die Trimethylmilchsäure $C_6H_{12}O_3$ beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von CO und Wasser einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ liefert, welcher, wie später Schindler nachwies, mit dem Methylisopropylketon identisch ist. Gleichzeitig wiesen aber die beiden Forscher nach, dass sowohl in der Trimethylbrenztraubensäure, als auch in der Trimethylmilchsäure der Tertiärbutylrest

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & \\ CH_3 \rightarrow & C- \\ CH_3 \nearrow & \end{matrix}$$

noch präexistiren müsse, da beide Säuren durch Oxydation Trimethylessigsäure in fast quantitativer Ausbeute liefern.

Nimmt man nun die symmetrische Formel des Pinacolins von Delacre als richtig an, dann müsste der Ketonsäure von Glücksmann $C_6H_{10}O_3$ die Structurformel

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & / \\ C & — & C \\ | & \searrow O \swarrow & \searrow \\ CH_3 & & COOH \end{matrix}$$

---

[1] Monatshefte, 1891, S. 356.

[2] Monatshefte, 1892, S. 647.

und der Oxysäure $C_6H_{12}O_3$ eine der beiden folgenden zukommen:

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ | & & / \\ COH & - & CH \\ | & & \backslash \\ CH_3 & & COOH \\ & I. & \end{array} \qquad \begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ | & & / \\ CH & - & COH \\ | & & \backslash \\ CH_3 & & COOH \\ & II. & \end{array}$$

Nur die Säure II könnte dann beim Erwärmen mit Schwefelsäure in CO, Wasser und Methylisopropylketon zerfallen. Es müsste daher, die Richtigkeit der Delacre'schen Pinacolinformel vorausgesetzt, die Oxysäure $C_6H_{12}O_3$ von Glücksmann mit der Methylisopropyloxyessigsäure

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ | & & / \\ CH & - & COH \\ | & & \backslash \\ CH_3 & & COOH \end{array}$$

identisch sein.

Da letztere noch nicht bekannt ist, so habe ich dieselbe synthetisch aus Methylisopropylketon und HCN dargestellt und mit der Glücksmann'schen Säure verglichen.

Methylisopropyloxyessigsäure.

10 *g* Methylisopropylketon wurden in ätherische Lösung nach der Methode von Wislicenus und Urech mit der berechneten Menge von Cyankalium und rauchender Salzsäure behandelt, nach beendigter Reaction der Äther verdunstet und das zurückbleibende Cyanhydrin einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salzsäure stehen gelassen. Nach etwa sechs Tagen wurde das Reactionsgemisch mit Wasser verdünnt, hierauf im Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Säure in Form eines dicken Öles, welches nach einigen Tagen im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Die aus wenig Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirte Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich und schmilzt bei 63° C.

Die Analyse der Säure ergab folgendes Resultat:

0·1834 *g* Substanz lieferten 0·3654 *g* Kohlensäure und 0·1516 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C	54·33	54·54
H	9·18	9·09

Herr Prof. Dr. F. Becke, Vorstand des Mineralogischen Institutes der deutschen Universität in Prag, hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung der Säure auszuführen und theilt mir darüber Folgendes mit.

Die Krystalle sind zu krystallographischen Messungen nicht geeignet; doch lässt sich Folgendes aussagen:

Die Krystalle sind monoklin, gestreckt nach der *b*-Axe. Sie sind tafelförmig nach einer Fläche der Zone [010], vollkommen spaltbar nach einer zweiten Fläche derselben Zone, welche mit ersterer einen Winkel von circa 73° bildet. Die Tafelfläche sei (100), die Spaltfläche (001). Beide zeigen gerade Auslöschung und bei konoskopischer Untersuchung monosymmetrische Interferenzbilder.

Auf (100) ist der Austritt der optischen Normale 𝔟 zu beobachten. Der Mittelpunkt der Hyperbelfigur ist in der Symmetrieebene wenig nach unten verschoben. Die Normale liegt somit im Raume zwischen 100 und $00\bar{1}$ und bildet einen kleinen Winkel mit der Normalen auf 100. Die isochromatischen Curven, welche jedoch nur bei dünnen Platten sichtbar werden, haben in der Richtung der Symmetrieebene fallende, in der Richtung der Symmetrieaxe steigende Interferenzfarben; da in der ersteren Richtung 𝔞 liegt, ist der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Auf Spaltplättchen nach (001) sieht man ein hübsches Interferenzbild mit engen Ringen, welches erkennen lässt, dass die Ebene der optischen Axen quer zur Symmetrieebene liegt,

dass der Winkel der optischen Axen klein ($2E = 17°$ circa), die Dispersion $\rho < v$ ist. (Die Hyperbeln zeigen an der convexen Seite einen eigenthümlich grünen, an der concaven Seite einen weinrothen Saum.) Horizontale Depression ist nicht sicher erkennbar.

Die Ebene der optischen Axen weicht von der Normalen auf 001 nach hinten ab (scheinbarer Winkel = 24° circa); die Ebene der optischen Axen liegt somit in dem Raume zwischen den Normalen von 001 und $\bar{1}00$. Die auf 001 sichtbare Mittellinie entspricht $\mathfrak{a}$, übereinstimmend mit der Beobachtung auf (100).

Die ermittelten Daten lassen sich mit den Angaben Dr. Hockauf's über die Trimethyläthylidenmilchsäure (Monatshefte, X, 1889, S. 779) nicht in Einklang bringen.

Aus den vorstehenden Daten ergibt sich mit Sicherheit, dass die Glücksmann'sche Trimethylmilchsäure mit der Methylisopropyloxyessigsäure nicht identisch sein kann.

Somit fällt auch diese Stütze der an und für sich unwahrscheinlichen Pinacolinformel von Delacre.

Man könnte vielleicht, durch das in mancher Beziehung merkwürdige Verhalten des Pinacolins veranlasst, die Identität der aus dem Pinacolin durch Oxydation entstehenden Säure $C_5H_{10}O_2$ mit der synthetischen Trimethylessigsäure in Zweifel ziehen. Ich bin auch dieser Frage nicht aus dem Wege gegangen und habe die beiden Säuren, sowohl die aus dem Pinacolin, als auch die von Butlerow zuerst aus Tertiärbutiljodid und $Hg(CN)_2 2KCN$ und Verseifung des Cyanids gewonnene selbst dargestellt und mit einander verglichen.

Zwar hat schon Butlerow die Identität seiner Säure mit der von Friedel und Silva aus dem Pinacolin erhaltenen ausgesprochen und durch zahlreiche Belege dargethan; es findet sich jedoch an einer Stelle der betreffenden Abhandlung ein Widerspruch mit den Angaben von Friedel und Silva.

Friedel und Silva, und übereinstimmend mit diesen auch Glücksmann und Schindler, geben nämlich an, dass das Calciumsalz der Trimethylessigsäure (aus Pinacolin) mit 4 Molekülen Wasser krystallisire, Butlerow dagegen findet 5 H_2O

im Calciumsalz seiner synthetischen Säure; es war daher ein Vergleich der beiden Säuren nicht überflüssig.

Die von mir dargestellten Säuren zeigten denselben Schmelzpunkt 34—35° C., denselben Siedepunkt 163° C., in gleichen Concentrationen dieselbe moleculare Leitfähigkeit und lieferten, unter gleichen Bedingungen in Kalksalz übergeführt, Salze, die mit 4 Molekülen Wasser krystallisiren.

I. Kalksalz der Trimethylessigsäure aus Pinacolin.

0·4678 *g* Calciumsalz verloren, bei 100° getrocknet, 1063 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen Kalksalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$
H_2O	23·15	22·93

II. Kalksalz der synthetischen Trimethylessigsäure.

0·2546 *g* Calciumsalz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0·586 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen Kalksalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$
H_2O	23·01	22·93

Die Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit der beiden Säuren ergab folgendes Resultat. In der nachstehenden Tabelle bezeichnet v das Volumen in Litern, in dem ein Grammmolekül Substanz gelöst ist, μ die moleculare Leitfähigkeit, μ_∞ die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung, K die Dissociationsconstante $\times 10^2$.

Trimethylessigsäure, synthetisch. — Trimethylessigsäure aus Pinacolin.

Moleculargewicht 102.

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	v	μ
16	4·25	16	4·25
32	6·22	32	6·18

v	μ	v	μ
64	8·40	64	8·39
128	12·35	128	12·32
256	17·13	—	—
512	23·80	—	—
1024	32·90	—	—

K. 0·000978.

Die beiden Säuren sind somit identisch.

Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

II. Das Verhalten des Magnesiums

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

Es ist wohl längst bekannt, dass verschiedene reducirende Agentien sich in ihrer Wirkung verschieden verhalten können, so dass man für eine bestimmte zu erzielende Wirkung nicht ohneweiters ein reducirendes Agens an Stelle eines anderen zur Verwendung bringen kann. Aber es ist vielleicht nicht in genügender Weise untersucht worden, ob in solchen Fällen die verschiedene Wirkung des nascirenden Wasserstoffes von der Art seiner Bereitung bedingt wird, oder ob sonstige Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen, wie sie oft schon durch die Wahl des reducirenden Agens mit sich gebracht werden, dafür massgebend sind. Auch wenn es möglich wäre, nascirenden Wasserstoff desselben Ursprunges zu benützen, könnte die sauere oder alkalische Reaction der Lösung, in der die Reduction erfolgen soll, die Natur des angewandten Lösungsmittels, die Temperatur u. s. f. erhebliche Verschiedenheiten der Wirkung mit sich bringen. Dass Jodwasserstoff andere Reductionen hervorruft als Natriumamalgam und Wasser, braucht nicht auf durch verschiedene Bereitungsweise bedingter verschiedener Wirkung des im einen und anderen Falle freiwerdenden Wasserstoffes zu beruhen, sondern kann daher kommen, dass ersteres Agens bei hoher, letzteres bei gewöhnlicher Temperatur zur Wirkung kommt. Ähnlich kann die Verschiedenheit der reducirenden Wirkung, wenn Zink und

Schwefelsäure, oder anderseits Natriumamalgam und Wasser zur Beschaffung des nascirenden Wasserstoffes benützt werden, durch die im ersten Falle saure, im letzteren Falle alkalische Beschaffenheit des Mediums bedingt werden.

Es erscheint aber anderseits nicht undenkbar, dass unabhängig von den Versuchsbedingungen oder bei möglichster Gleichheit derselben ein Unterschied in der Wirkung zwischen nascirendem Wasserstoff verschiedenen Ursprungs bestehen kann, auch wenn das auf die eine oder andere Art bereitete fertige Wasserstoffgas immer das gleiche ist.

Die zahlreichen an gelöster Kohlensäure durchgeführten Reductionsversuche, über die ich früher berichtet habe,[1] haben nicht dahin geführt, einen Unterschied in der reducirenden Wirkung des auf verschiedene Weise erzeugten nascirenden Wasserstoffes zu constatiren. Vielmehr liessen sich sämmtliche Versuche in der Weise erklären, dass jedesmal dann Reduction der Kohlensäure eintritt, wenn in Gegenwart von Wasser nascirender Wasserstoff, gleichviel wie dargestellt, mit Natrium (Kalium, Baryum), Ätznatron oder Natriumcarbonat und mit überschüssiger Kohlensäure zusammentrifft. Es hat sich ferner als Resultat ergeben, dass bei diesen Reductionen Licht keine Rolle spielt, und dass kein anderes Reductionsproduct als Ameisensäure aus Kohlensäure erhalten wird.

Nur ein einziger unter den dort angeführten Versuchen konnte den Gedanken nahe legen, dass nascirender Wasserstoff je nach seiner Bereitung nicht immer in gleicher Weise einwirke, nämlich der, in welchem Magnesium oder platinirtes Magnesium auf eine Natriumphosphatlösung[2] in Gegenwart von durchströmender Kohlensäure zur Wirkung gebracht und trotzdem keine (respective nur Spuren von) Ameisensäure erhalten wurde. Man hätte in diesem Falle erwarten können, dass durch die Reaction sich Natriumbicarbonat bilden und dadurch Anlass zur Entstehung von Formiat geben werde. Der Versuch stand jedoch nicht nur vereinzelt der grossen Zahl von Versuchen gegenüber, welche für eine gleichartige Wirkung

[1] Monatshefte für Chemie, 1895, S. 211.

[2] Monatshefte für Chemie, 1895, S. 236.



des nascirenden Wasserstoffes sprachen, sondern erschien auch nicht ganz zuverlässig, weil die Einwirkung des Magnesiums äusserst träge und langsam verlief, so dass der Versuch sich nicht in analoger Weise wie andere sonst ähnliche Versuche hatte zu Ende führen lassen. Es erschien mir daher von Interesse mit Rücksicht auf die Frage, ob nascirender Wasserstoff verschiedenen Ursprunges unter sonst gleichartigen Umständen stets dieselbe Wirkung hervorbringe, die Versuche gerade mit Magnesium wieder aufzunehmen und den damit erhaltenen nascirenden Wasserstoff auf eine Lösung wirken zu lassen, die so beschaffen ist, dass nicht nur Natriumamalgam, sondern auch Aluminiumamalgam unfehlbar Ameisensäurebildung hervorgerufen hätte. Zu diesem Zwecke war es nothwendig, in der Lösung die allmälige Bildung von Natriumbicarbonat, oder die Bildung von Ätznatron, das mit überschüssiger Kohlensäure zusammentrifft, hervorzurufen.

Einwirkung von platinirtem Magnesium auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Dinatriumphosphat und Ammoncarbonat.

In 1 *l* ausgekochten Wassers wurden 90 *g* krystallisirtes Dinatriumphosphat und 16 *g* Ammoncarbonat gelöst, Kohlensäure durchgeleitet (während der ganzen Dauer des Versuches) und platinirtes Magnesium portionenweise allmälig eingetragen. Die Einwirkung des Magnesiums vollzog sich äusserst langsam, was wohl damit zusammenhing, dass sich auf den Bändern des oberflächlich platinirten Magnesiums weisse festhaftende Krusten absetzten, die die Einwirkung auf das kohlensaure Wasser stark beeinträchtigten. Es wurden deshalb die stark zerfressenen, theilweise zerfallenen, überkrusteten Magnesiumbänder, die kaum mehr einzuwirken schienen, zeitweilig herausgenommen und durch frisches platinirtes Magnesium ersetzt. Trotzdem waren 11 Wochen erforderlich, um annähernd 6 *g* Magnesium zur Wirkung zu bringen. Schliesslich wurde abfiltrirt und das Filtrat, sowie die abgeschiedenen Krusten untersucht. Die letzteren bestanden aus einem Gemenge von Magnesiumammoniumphosphat und Magnesiumcarbonat. Die qualitative und quantitative Untersuchung des Filtrates zeigte, dass

circa ein Drittel des ursprünglich vorhandenen Dinatriumphosphates sich in der Weise umgesetzt hatte, dass die Phosphorsäure in den Niederschlag, das Natrium in Natriumbicarbonat übergegangen war, wohl im Sinne der Gleichung:

$$Na_2HPO_4+MgH_2(CO_3)_2+H_3N = Mg.H_4N.PO_4+2NaHCO_3.$$

Obwohl also eine ziemlich erhebliche Menge Natriumbicarbonat im Schosse der Lösung allmälig entstanden war und somit nach den vorher gewonnenen Erfahrungen die günstigsten Bedingungen für Bildung von ameisensaurem Natrium vorhanden waren, sind gleichwohl im vorliegenden Falle nur Spuren von Ameisensäure (ähnlich wie in allen als negativ bezeichneten Versuchen) gebildet worden. In der That hat die an einem Theile des Filtrates durch Titration mit Kaliumpermanganat vorgenommene Bestimmung für das gesammte Filtrat einen Gehalt von 0·019 *g* Ameisensäure ergeben. In annähernder Übereinstimmung damit hat die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation und Wägung als Baryumsalz, auf das Ganze berechnet, 0·0179 *g* Ameisensäure ergeben. Das erhaltene Baryumsalz zeigte die qualitativen Reactionen der Ameisensäure.

Ein früher durchgeführter ähnlicher Versuch, der sich wesentlich nur dadurch unterschied, dass als reducirendes Agens, statt Magnesium, Aluminiumamalgam verwendet worden war,[1] hat erhebliche Mengen Ameisensäure geliefert.

Einwirkung von platinirtem Magnesium auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Kaliumsulfat und langsam zutropfendem Barytwasser.

In 1 *l* ausgekochten Wassers wurden 23 *g* Kaliumsulfat gelöst und, während Kohlensäure durchströmte (während der ganzen Versuchsdauer), Barytwasser mit Hilfe eines Tropftrichters, dessen unteres Ende gerade den Flüssigkeitsspiegel berührte, langsam eintropfen lassen. Die Menge des Barytes war der Menge des Kaliumsulfates äquivalent. Platinirtes Magnesium, im Ganzen etwa 7 *g*, wurde portionenweise ein-

[1] Monatshefte für Chemie, 1895, S. 231.

getragen und war seine Einwirkung diesmal eine ziemlich lebhafte. Der Versuch dauerte 15 Tage. Am Schlusse desselben war die ganze Menge Barytwasser eingeflossen, das Magnesium fast vollständig aufgezehrt und ein reichlicher Niederschlag am Grunde ausgeschieden.

Der abfiltrirte Niederschlag wog nach Waschen und Trocknen circa 31 *g* und hinterliess nach Behandlung mit Salzsäure 25·9 *g* Unlösliches (Baryumsulfat nebst ein wenig Platin), während in der salzsauren Lösung Baryum und etwas Magnesium gefunden wurden, die offenbar als Carbonate im Niederschlag enthalten gewesen waren. Das Filtrat vom obigen Niederschlag wurde auf dem Wasserbade eingeengt, wobei die ursprünglich schwach alkalische Reaction bedeutend stärker wurde und sich zugleich ein voluminöser Niederschlag von Magnesiumcarbonat abschied, dessen Menge ziemlich genau dem gesammten als Metall eingetragenen Magnesium entsprach. Das Filtrat vom Magnesiumcarbonat wurde auf 1 *l* gebracht und die Menge des darin enthaltenen kohlensauren Kaliums, ferner der eventuell darin enthaltenen Ameisensäure bestimmt. Durch alkalimetrische Titration, die an einem gemessenen Theile des Liters vorgenommen wurde, wurde der Gesammtgehalt an kohlensaurem Kalium zu 14·33 *g* gefunden, die aus 18 *g* schwefelsaurem Kalium im Laufe der Reaction entstanden sein müssen und in der Lösung als Bicarbonat enthalten waren.

Bei der volumetrischen Ameisensäurebestimmung erforderten 100 cm^3 nicht mehr als 2·5 cm^3 Kaliumpermanganatlösung, woraus sich in der Annahme, dass die Reduction nur durch Ameisensäure hervorgerufen wird, für den ganzen Liter ein Gehalt von nur 0·0366 *g* Ameisensäure berechnet. Die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation und Wägung als Bariumsalz gab ein ähnlich niedriges Resultat; das Baryumsalz gab die qualitativen Ameisensäurereactionen.

In diesem Versuche waren die günstigsten Bedingungen für Ameisensäurebildung gegeben, indem genau wie in einem früher beschriebenen, vollkommen ähnlichen Versuche,[1] bei welchem Aluminiumamalgam (statt Magnesium) als reduci-

[1] Monatshefte für Chemie, 1895 S. 243.

rendes Agens angewandt worden war, nascirender Wasserstoff mit im Schoosse der Lösung entstehendem Ätzkali und überschüssiger Kohlensäure zusammentraf. Damals war eine Ausbeute von über 5 *g* Ameisensäure erhalten worden, im vorstehenden Versuch blosse Spuren davon.

Angesichts dieses ausserordentlich verschiedenen Verhaltens, welches unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen der mittelst Magnesium erzeugte und anderseits der mittelst Aluminiumamalgam oder Natriumamalgam beschaffte nascirende Wasserstoff zeigt, wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass hier ein Unterschied besteht, der mit den ungleichen Energiemengen zusammenhängen mag, die das Freiwerden des Wasserstoffes im einen und anderen Falle begleiten.

Die in der citirten Abhandlung gezogenen Schlüsse auf die wesentlichen Bedingungen, die erforderlich sind, damit überhaupt eine Reduction der Kohlensäure stattfinden könne, werden durch die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen lediglich nur insofern modificirt, als jetzt nicht mehr mit voller Sicherheit behauptet werden kann, freie, in Wasser gelöste Kohlensäure sei unreducirbar. Zwar vermögen Zink (oder Magnesium, oder Aluminium) und Säure Kohlensäure nicht zu reduciren, ebenso wenig gelingt dies (bei Ausschluss von zugesetzter Säure) durch Magnesium, platinirtes Magnesium oder durch Aluminiumamalgam; aber Natriumamalgam vermag trotz Gegenwart von mehr als der äquivalenten Menge Mineralsäure eine Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure herbeizuführen.[1] Ich habe diese Beobachtung in der citirten Abhandlung durch eine an der Berührungsstelle des Amalgams stattfindende vorübergehende Bildung von Natriumformiat zu erklären gesucht. Jetzt aber, nachdem durch vorstehende Versuche ein directer Unterschied in der Wirkung des nascirenden Wasserstoffes verschiedenen Ursprunges festgestellt ist, erscheint auch die Annahme möglich, dass der mittelst Natriumamalgam erhaltene nascirende Wasserstoff freie, in Wasser gelöste Kohlensäure zu reduciren vermag, während Aluminiumamalgam dies nicht im Stande ist, sondern nur in Entstehung

[1] Monatshefte für Chemie, 1895, S. 223.

begriffenes Alkalibicarbonat zu Formiat reduciren kann, und endlich Magnesium weder das eine noch das andere zu leisten im Stande ist.

Dass die günstigsten Bedingungen für Reduction von Kohlensäure dann gegeben sind, wenn nascirender Wasserstoff auf in Bildung begriffenes Alkalibicarbonat einwirkt, und dass kein anderes Reductionsproduct dabei auftritt als Ameisensäure, wird durch die mitgetheilten negativen Versuche über Wirkung von Magnesium nicht erschüttert.

Herrn Dr. L. Kohn spreche ich für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung der Versuche meinen besten Dank aus.

Über die Dimorphie der α-Hemipinmethylestersäure

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Wie ich bereits kurz mitgetheilt habe,[1] existirt von der α-Hemipinmethylestersäure, deren Schmelzpunkt bei 121—122° gefunden worden war,[2] noch eine zweite Modification vom Schmelzpunkt 138°. Dieselbe wurde zufällig erhalten, als unreine Substanz vom Schmelzpunkt 112—115$^1/_2$° (entwässert) aus Äther umkrystallisirt wurde. Die erste Krystallisation schmolz getrocknet bei 134$^1/_2$—136$^1/_2$°, zeigte also nahezu den Schmelzpunkt der reinen β-Hemipinmethylestersäure. Trotzdem gab sie die Eisenreaction der α-Estersäure; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz sie bei 121—122°. Es konnte hiernach kein Zweifel sein, dass nicht β-Estersäure, sondern eine zweite Modification der α-Estersäure vorlag. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist die höherschmelzende Form als die stabile (bei Zimmertemperatur) zu betrachten.

Eigenschaften der höherschmelzenden Form der α-Hemipinmethylestersäure.

Die höherschmelzende Form der α-Hemipinmethylestersäure krystallisirt aus Äther gewöhnlich in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. In Wasser aufgelöst gibt sie genau dieselbe Reaction mit Eisenchlorid, wie die bei 121—122° schmelzende Modification.[3]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 422 [1897].

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *3*, 362 [1882].

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 93 [1895].

Der Schmelzpunkt der im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 138°, also fast zusammenfallend mit dem Schmelzpunkt der β-Hemipinmethylestersäure.[1] Nicht selten wird der Schmelzpunkt etwas niedriger und weniger scharf gefunden; er lässt sich dann durch blosses Verreiben erhöhen. Beispielsweise schmolz die Probe, deren Schmelzpunkt in der Einleitung zu 134½—136½° angegeben wurde, nach dem Verreiben und Trocknen im Vacuum bei 135½—137°, nach abermaligem Verreiben bei 137—138°; die beiden letzten Schmelzpunkte wurden neben einander bestimmt. so dass ihre Verschiedenheit nicht bezweifelt werden kann. Ein anderer Theil der bei 134½—136½° schmelzenden Probe zeigte nach dem Zerreiben und Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 137½—138°. Es scheint, dass kleine Mengen der bei 121—122° schmelzenden Form der stabilen lange beigemengt bleiben können und nur bei sehr gutem Verreiben oder beim Erhitzen rasch und vollständig in die höher schmelzende Form übergehen. Eine zweite Beobachtung, die in diesem Sinne gedeutet werden kann, ist folgende. Eine aus Äther krystallisirte Probe schmolz bei 121—138°, nach längerem Liegen aber bei 130—133°; sie bestand aus fast reiner α-Estersäure; denn als sie aus Äther umkrystallisirt wurde, gab sie drei Fractionen mit den Schmelzpunkten 121½ bis 122° (Gewicht 0·70 *g*), 137—138° (0·14 *g*) und 109—114° (0·14 *g*). Alle drei Fractionen gaben die Eisenreaction der α-Estersäure.

Aus Äther krystallisirt die stabile Form mit einem Molekül Krystallwasser. Die Bestimmung wurde mit derselben bei 134½ bis 136½° schmelzenden Probe ausgeführt, welche bereits erwähnt wurde und auch zu der im Folgenden mitzutheilenden Krystallmessung diente.

0·1868 *g* der zerriebenen lufttrockenen Substanz verloren im Vacuumexsiccator 0·0134 *g* Wasser oder 7·17%. Die Formel $C_{11}H_{12}O_6.H_2O$ verlangt 6·98%. Als die Probe dann während 40 Minuten auf 100° erhitzt wurde, fand eine Gewichtsabnahme von 0·0004 *g* statt, welche theils auf Rechnung der Wägefehler, theils auf Rechnung der von mir früher[2]

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *3*, 365 [1882].

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 94 [1895].



nachgewiesenen Zersetzlichkeit der α-Hemipinmethylestersäure bei 100° zu setzen ist.

Der Krystallwassergehalt der stabilen Form der α-Hemipinmethylestersäure stimmt also mit dem der bei 121—122° schmelzenden überein. Beide Formen stimmen auch darin überein, dass sie krystallwasserhältig um 100° schmelzen. Die zur mitgetheilten Wasserbestimmung verwendete Probe schmolz krystallwasserhältig grösstentheils bei 98—102°, vollständig jedoch erst bei 115°.

Umwandlung der beiden Formen in einander.

Dass die bei 138° schmelzende Substanz als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile anzusprechen ist, geht daraus hervor, dass beim Verreiben derselben mit bei 121—122° schmelzender Substanz die hochschmelzende Modification entsteht.

Zweimal wurden Proben der niedrigschmelzenden Form mit Spuren der hochschmelzenden Form in wasserfreiem Zustande verrieben. Der Schmelzpunkt des Gemisches entsprach in einem Fall scharf der hochschmelzenden Form. Im anderen Fall schien die Umlagerung nicht ganz vollständig zu sein; denn bei 119° fand theilweises Erweichen statt, in der Hauptsache trat aber das Schmelzen erst bei 136—138° ein. Dieser Schmelzpunkt wurde zweimal mit gleichem Resultat bestimmt. Dies geschah wegen der von mir bereits bei der Besprechung der Dimorphie der α-Hemipin-*n*-Propylestersäure[1] erwähnten Möglichkeit, dass Umlagerung erst während der Schmelzpunktbestimmung eintritt. Da die öfters wiederholte Schmelzpunktbestimmung der zum Verreiben verwendeten niedrigschmelzenden Substanz ohne Schwierigkeit 121—122° ergab, erblicke ich in der Übereinstimmung der zwei Bestimmungen einen genügenden Beweis dafür, dass keine Umlagerung bei der Schmelzpunktbestimmung eintrat, sondern das Gemisch bereits nach dem Verreiben im Wesentlichen aus der höherschmelzenden Form bestand.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 118 [1895].



Ebenso wurden zweimal entwässerte Proben der hochschmelzenden Form mit geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form verrieben und am Gemisch scharf der Schmelzpunkt der hochschmelzenden Form beobachtet. Bei einem dritten Versuch, wo die Substanzen krystallwasserhältig verrieben wurden, wurde allerdings der Schmelzpunkt minder scharf (137—138° mit theilweisem Erweichen bei 120°) erhalten.

In allen Fällen wurde das Gemisch nach dem Verreiben einige Stunden in den Vacuumexsiccator gestellt und dann erst der Schmelzpunkt bestimmt.

Um zu erfahren, ob bei niedrigerer Temperatur die Umlagerung der hochschmelzenden Form in die niedrigschmelzende möglich ist, also Enantiotropie mit einem unter der Zimmertemperatur liegenden Umwandlungspunkt vorliegt, habe ich eine Probe bei 138° schmelzender entwässerter Substanz in der Reibschale im Vacuum in eine Schale mit verdunstendem Äther gestellt, dann mit einer Spur niedrigschmelzender Substanz verrieben und nochmals abgekühlt. Der Schmelzpunkt lag dann bei 110—133°. Dies scheint die Annahme der Enantiotropie zu rechtfertigen; die α-Hemipinmethylestersäure würde sich also der α-Hemipin-*n*-Propylestersäure[1] analog verhalten.

Die Annahme einer derartigen Enantiotropie wird auch dadurch gestützt, dass beim Verreiben der beiden Modificationen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels und nachfolgendes Verdunsten im Vacuum schwankende Resultate erhalten wurden.

Als Proben der hochschmelzenden Form mit geringen Mengen der niedrigschmelzenden unter Wasser verrieben wurden, hinterblieb nach dem Verdunsten und Trocknen im Vacuum zweimal die niedrigschmelzende und zweimal die hochschmelzende Modification, und zwar in allen Fällen mit vollkommen scharfem Schmelzpunkt. Die früher erwähnte, bei 110—133° schmelzende Probe zeigte nach dem Verreiben mit Äther und Verdunsten im Vacuum den Schmelzpunkt 137°. Eine Probe vom Schmelzpunkt 120—122° wurde beim Ver-

[1] L. c.



reiben mit Benzol und einem Krystall der höherschmelzenden und Verdunsten des Benzols im Vacuum nur theilweise umgelagert, obwohl bei diesem Versuche die Menge der zugesetzten höherschmelzenden Substanz grösser war als bei den früher erwähnten Versuchen ohne Lösungsmittel; der Schmelzpunkt des Productes wurde bei zwei Bestimmungen zu 120—137° und 119—138° gefunden. Als aber dieses unscharf schmelzende Product jetzt mit lauwarmem Benzol verrieben und das Benzol im Trockenschrank bei 80° verdunstet wurde, gaben zwei Bestimmungen die scharfen Schmelzpunkte 137—138° und 138°.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser habe ich aus der hochschmelzenden Form bisher immer die niedrig schmelzende erhalten. Dagegen krystallisirte aus ätherischer Lösung trotz Einsatz der niedrig schmelzenden Modification bisweilen die hochschmelzende aus; aus Benzol wurde im gleichen Fall einmal eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 120—138° erhalten.

Verschiedene der im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen zeigen, dass die Umwandlung der niedrigschmelzenden Form in die hochschmelzende bei Zimmertemperatur sehr langsam verläuft, wenn nicht sehr innige Berührung hergestellt wird. Dafür bezeichnend ist auch folgende Beobachtung.

Eine Probe in feinen Nadeln krystallisirter Estersäure vom Schmelzpunkt 120—122° wurde mit Benzol übergossen, ein Krystall vom Schmelzpunkt $134^1/_2$—$136^1/_2$° eingetragen und das Ganze eine Woche stehen gelassen. Dann wurde filtrirt und der grössere Krystall von den Nadeln getrennt. Die Schmelzpunktbestimmungen ergaben 137—138° und 121—122°. Jedenfalls waren also beide Formen im Wesentlichen neben einander bestehen geblieben; ob ein Wachsthum des hochschmelzenden Krystalls stattgefunden hat, habe ich nicht constatirt.

Infolge der Auffindung der bei 138° schmelzenden Form der α-Hemipinmethylestersäure kann die von mir früher[1]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 128 [1895].



gemachte Bemerkung, dass bei den physikalisch isomeren Hemipinestersäuren die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Modification mit der Grösse des Alkyls zu wachsen scheine, nicht aufrecht erhalten werden.

Krystallographische Vergleichung der beiden Formen.

Die Krystallform der α-Hemipinmethylestersäure ist bereits von v. Lang[1] untersucht worden. Hiezu hatte eine Probe gedient, die ich aus Benzol erhalten hattte[2] und deren Schmelzpunkt nicht besonders bestimmt worden war; es ist daher zweifelhaft, auf welche der beiden Modificationen die Messung sich bezog. Ich habe mich daher bemüht, von beiden Formen messbare Krystalle zu erhalten, für deren Untersuchung ich Herrn Dr. Karl Grosch, Assistenten am mineralogischen Museum der Wiener Universität, zu Dank verpflichtet bin.

Zur Untersuchung kamen:

I. Die mehrfach erwähnte, aus Äther krystallisirte Probe, welche bei $134^1/_2$—$136^1/_2$°, nach dem Trocknen bei 100° bei $137^1/_2$—138° schmolz und zufolge der im Vorhergehenden mitgetheilten Analyse ein Molekül Krystallwasser enthielt.

II. Eine Probe, welche aus ätherischer Lösung nach Einsaat der niedrigschmelzenden Modification erhalten worden war, den Schmelzpunkt 118—120° zeigte und ebenfalls ein Molekül Krystallwasser enthielt, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht:

0·1757 *g* lufttrockene Substanz verloren im Vacuumexsiccator 0·0123 *g* Wasser oder 7·00%.

Über die Resultate der Krystallmessung theilte mir Herr Dr. Grosch Folgendes mit:

»Die Krystalle der α-Hemipinmethylestersäure, welche Dr. Wegscheider mit den Schmelzpunkten 118—120° und $134^1/_2$ bis $136^1/_2$° gezogen und dem mineralogischen Museum der k. k. Wiener Universität zur Messung und zum Vergleiche mit den von V. v. Lang gemessenen Krystallen übergeben hat, stimmen unter sich im Allgemeinen überein.

---

[1] Sitzungsber. der Wiener Akademie, *102*, II a, 871 [1893].

[2] Monatshefte für Chemie, *3*, 362 [1882].

Die Winkel waren bei beiden Arten von Krystallen in Folge der mangelhaften Flächensignale zu ungenau messbar, um einerseits eine Gleichheit mit den Messungen v. Lang's zu erhalten, oder anderseits einen Einfluss der verschiedenen Schmelzpunkte auf die Krystallisation sicher feststellen zu können.

Die Formenausbildung ist an den Krystallindividuen des Autors fast dieselbe wie sie v. Lang angibt. Formen: 100, 010, 110, $\bar{1}10$, 101, $\bar{1}01$, $0\bar{1}1$.

100 war nicht immer und sehr untergeordnet ausgebildet, ebenso $\bar{1}10$. $0\bar{1}1$ war meist gut entwickelt, 010 fast immer skelettartig und vorherrschend.

Nach der Fläche 011 zeigte sich vollkommene Spaltbarkeit.

Die Auslöschungsschiefe wurde bei beiden Krystallarten auf 010, bezogen auf die Kante 010 : 110, mit 71° bestimmt.

An Krystallen vom Schmelzpunkte $134^1/_2$—$136^1/_2$° wurden folgende Winkel beobachtet:

v. Lang			Autor
Indices	beobachtet	gerechnet	beobachtet
110 : 010	* 46°33′	46°33′	46°15′
010 : $\bar{1}10$	—	45 34	45 46
101 : $\bar{1}01$	* 92 44	92 44	92 5
010 : $0\bar{1}1$	—	124 40	123 55
$0\bar{1}1$: $0\bar{1}0$	—	55 20	56 5
010 ; 101	76 50	77 1	76 00
101 : $0\bar{1}0$	103 10	102 59	104 00
110 : 101	* 43 26	43 26	43 54
101 : $0\bar{1}1$	61 28	61 57	61 32
$0\bar{1}1$: $\bar{1}\bar{1}0$	75 00	74 37	74 34
110 : $\bar{1}01$	—	105 40	104 50
$\bar{1}01$: $\bar{1}\bar{1}0$	75 00	74 20	75 30
$1\bar{1}0$: $0\bar{1}1$	—	58 37	59 00
$0\bar{1}1$: $\bar{1}01$	—	73 54	73 00
$\bar{1}01$: $\bar{1}10$	—	47 29	48 00

Die Krystalle vom Schmelzpunkte 118—120° zeigen einige grössere Abweichungen von den Winkeln nach v. Lang, welche Abweichungen nicht in der Ungenauigkeit der Messungen, sondern hauptsächlich in einer Drehung der *b*-Axe begründet sein dürften.

Krystalle vom Schmelzpunkte $134^1/_2 - 136^1/_2$°			118—120°	
v. Lang			Autor	
Axenverhältniss	$a:b:c = 0·9105:1:1·0269$		$a:b:c = 0·9342:1:0·9941$	
Axenwinkel	ξ 112°27′, η 102°2′, ζ 95°25′		ξ 107°45′, η 101°50′, ζ 107°40′	
Indices	gerechnet	beobachtet	gerechnet	beobachtet
100 : 010	90°57′	—	95°20′	—
010 : 001	68 10	—	73 35	—
001 : 100	79 13	—	80 14	—
100 : 110	44 24	* 44 24	46 50	} * 95°20′
110 : 010	46 33	* 46 33	48 30	
010 : $\bar{1}10$	45 34	45 11	42 8	41 35
$\bar{1}10$: $\bar{1}00$	43 29	43 52	42 32	43 5
100 : 101	38 30	* 38 30	39 10	—
101 : 001	40 43	} * 92 44	40 44	—
001 : $\bar{1}01$	52 1		49 46	—
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	48 46	49 10	50 20	* 50 20
010 : 011	33 53	—	37 43	37 00
011 : 001	34 17	—	35 52	—
001 : $0\bar{1}1$	56 30	—	52 25	—
$0\bar{1}1$: $0\bar{1}0$	55 20	—	54 00	* 54 00
010 : $\bar{1}01$	72 15	—	72 55	* 72 55
$\bar{1}01$: $0\bar{1}0$	107 45	—	107 5	—
$\bar{1}10$: $\bar{1}01$	47 29	—	49 52	—
$\bar{1}01$: $0\bar{1}1$	73 54	—	72 20	* 72 20
$0\bar{1}1$: $1\bar{1}0$	58 37	—	57 48	—

Nach diesen Mittheilungen des Herrn Dr. Grosch ist es sehr wahrscheinlich, dass die von v. Lang gemessenen Krystalle der hochschmelzenden Modification angehörten und dass die Krystallformen der beiden Modificationen der α-Hemipin-

methylestersäure verschieden sind, insbesondere auch bezüglich der Lage der *b*-Axe gegen die *ac*-Ebene. Die beiden Formen der α-Hemipinäthylestersäure,[1] welche dem monoklinen System angehören, unterscheiden sich ebenfalls insbesondere durch die Grösse des Winkels zwischen den in der Symmetrieebene liegenden Axen.

Somit sind jetzt von allen drei bisher dargestellten α-Hemipinestersäuren zwei Formen bekannt; die β-Estersäuren dürften sich ebenso verhalten, da bei der β-Propylestersäure physikalische Isomerie bereits nachgewiesen ist.[2] Aus der β-Methylestersäure habe ich bisher durch Umkrystallisiren aus Wasser keine zweite Modification erhalten können; doch dürften andere Lösungsmittel eher Erfolg versprechen, da auch bei der β-Propylestersäure (abweichend von der α-Methylestersäure) aus Wasser die höherschmelzende Form erhalten wird.

Bezüglich der Frage, ob den im Vorstehenden als physikalische Isomere bezeichneten Modificationen der Hemipinestersäuren etwa verschiedene Constitutionsformeln (wahre Estersäuren und Dioxylactonäther) zuzuschreiben sind, bieten die in dieser Mittheilung beschriebenen Beobachtungen keine genügende Veranlassung, von dem von mir früher[3] eingenommenen Standpunkte abzugehen. Doch will ich nicht verhehlen, dass einige der mitgetheilten Beobachtungen (unter Anderem auch jene, welche ich als Anzeichen von Enantiotropie angesehen habe) vielleicht als Umlagerung der höherschmelzenden in die niedrigerschmelzende Modification durch Wasser aufgefasst und dass ein solcher specifischer Einfluss des Wassers als Stütze für die Annahme einer Constitutionsverschiedenheit betrachtet werden könnte.

---

[1] v. Lang, Monatshefte für Chemie, *3*, 369 [1882] und Heberdey, Monatshefte für Chemie, *16*, 107 [1895].

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 121 [1895].

[3] L. c. S. 152.

Über das aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehende Glykol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure

von

Dr. **Richard Reik.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Lieben hat vor einiger Zeit, eine grössere Reihe von Versuchen seiner Schüler[1] überblickend, den Reactionsverlauf bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde ausführlich dargelegt und in zwingender Weise gefolgert, dass die von Fossek[2] aus Isobutyraldehyd und Gemengen dieses Körpers mit anderen Aldehyden dargestellten zweiwerthigen Alkohole nicht als diprimäre α-Glykole, sondern als primär-secundäre β-Glykole anzusehen seien.[3]

Damals war ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben bereits damit beschäftigt, die Richtigkeit der dort entwickelten neuen Auffassung im Einzelnen bezüglich des aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehenden Glykols experimentell zu prüfen und namentlich, gemäss unserer keineswegs umfassenden Kenntniss der β-Glykole und ihrer Oxyde, die Einwirkung der Schwefelsäure auf diesen Körper zu studiren.

Zu diesem Zwecke stand ich Anfangs vor der Aufgabe, mir das Ausgangsproduct in grösserer Menge zu beschaffen.

Fossek und Swoboda erhielten durch Condensation[4] mit $13 \cdot 5\%$igem alkoholischen Kali einen unter normalem Druck

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, Just S. 76 und Franke S. 85.

[2] Daselbst, 1883, S. 633; 1884, S. 119: 1890, S. 383.

[3] Daselbst, 1896, S. 68.

[4] Daselbst, 1890, S. 383.

bei 286—287° destillirenden, krystallisirten Körper (Schmelzpunkt 81—82°), den sie durch Einführung von zwei Acetylgruppen als zweiwerthigen Alkohol charakterisirten. Durch geringe Modificationen des Verfahrens gelang es mir, schöne Ausbeuten zu erzielen.

Ein Gemenge von Isobutyraldehyd (durch Polymerisation gereinigt) und Benzaldehyd im molecularen Verhältniss 2:1 wurde in Kältemischung tropfenweise mit der berechneten Menge einer 7%igen Lösung von Kali in Alkohol versetzt und sich selbst überlassen, bis der Geruch nach Isobutyraldehyd verschwunden war. Das Reactionsgemisch wurde mit Kohlensäure neutralisirt, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und das durch Zusatz von Wasser sich ausscheidende Öl in Äther aufgenommen. Nach Verjagen des Äthers wurde das schwach gefärbte Öl zur Scheidung von anhaftendem Wasser und Alkohol durch längere Zeit im Vacuum auf 100° erhitzt, worauf die Hauptmenge unter einem Druck von 14 *mm* bei 177° constant überging. Das wasserhelle dickflüssige Product erstarrte zu einer weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt mit dem Fossek's genau übereinstimmte.

Analyse:

0·193 *g* der Substanz gaben 0·155 *g* Wasser und 0·5165 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
C	72·98	73·33
H	8·91	8·88

A. Constitution des Glykols.

Um Aufschlüsse über die Constitution zu erhalten, unterwarf ich das Glykol einer schonenden Oxydation.

Zu 20 *g* der Substanz, die in 4 *l* Wasser aufgenommen waren, wurde eine 0·8%ige Lösung von 12 *g* Kaliumpermanganat im Verlaufe eines Tages unter Erwärmung auf 70° tropfenweise zugefügt. Nach dem Eintreten vollständiger Entfärbung wurde die ganze Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hiebei ging ein gelbliches, aromatisch

riechendes Öl über. Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration von Braunstein getrennt, zur Trockene eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei Kohlensäure und Essigsäure frei wurden und ein fester Körper sich ausschied. Der ätherische Auszug des Filtrats verdampfte ohne Rückstand. Der Niederschlag, welcher Benzoësäure, eine möglicherweise entstandene Oxysäure und unverändertes Glykol im Gemenge enthalten konnte, wurde der fractionirten Krystallisation aus Wasser unterzogen und, da dieses Verfahren zu keinem einheitlichen Producte führte, schliesslich anhaltend mit Wasserdämpfen destillirt. In der Vorlage fand sich reine Benzoësäure, welche identificirt wurde; im Destillationsrückstande fiel nach dem Erkalten abermals ein fester Körper aus, welcher bei einem quantitativ durchgeführten Versuche keine Spur Kalksalz lieferte, vielmehr als reines, unverändertes Glykol erkannt wurde.

Die Oxydation ergab demnach neben Essigsäure und Benzoësäure ausschliesslich ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl.

Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdunsten des Äthers rectificirt. Die Hauptfraction, welche zwischen 210—220° destillirte, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0·1209 *g* der Substanz gaben 0·0855 *g* Wasser und 0·3594 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	81·07	81·08
H	7·86	8·11

Zur völligen Bestimmung dieses Körpers, der nach Zusammensetzung und Siedepunkt als Isopropylphenylketon[1] anzusprechen ist, stellte ich durch dreistündiges Erhitzen einer Lösung des Ketons in Alkohol mit einem Überschuss von Kali und Hydroxylaminchlorhydrat das bereits bekannte Oxim[2] dar.

---

[1] Popow, Berliner Berichte, 6, 1255 (Siedepunkt 209—217°).

[2] V. Meyer und Warrington, daselbst, 20, 506.

Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein dickes, schwach gefärbtes Öl zurück, welches erstarrte und nach wiederholter Krystallisation aus Ligroin derbe, schön ausgebildete Krystalle ansetzte. Es war jedoch der Schmelzpunkt dieses Körpers weder an sich scharf, noch stimmte er mit der Angabe in der Literatur (58°) überein.

Zur Aufklärung dieser Umstände unterwarf ich synthetisch (durch Destillation der Kalksalze von Benzoësäure und Isobuttersäure) gewonnenes Isopropylphenylketon vom Siedepunkte 217—220° der Oximirung.

Ich erhielt hiebei ein dem meinen völlig analoges Product, welches ebenfalls unrein, gewissermassen in zwei Abschnitten theils gegen 50° und vollkommen erst über 80° schmolz. Man könnte mithin vermuthen, dass hier ein Gemenge der beiden stereoisomeren Modificationen der Syn- und Anti-Reihe vorliege; diese Annahme wird jedoch wesentlich erschwert durch die Thatsache, dass die Oxime der fettaromatischen Ketone bisher nur in der Antialkyl-Configuration bekannt sind.[1]

```
                  CH3
                 /
C6H5—C—CH
     ||   \
  OH—N     CH3
```

Die Verfolgung dieser auffälligen Erscheinung hätte mich zu weit vom Wege geführt und bleibt daher einer speciellen Untersuchung vorbehalten.

Immerhin erscheint durch diese Oxydationsproducte zur Genüge bewiesen, dass der Reactionsverlauf sich auch hier, analog den bereits von anderer Seite untersuchten Glykolen, nach der Auffassung Lieben's gestalte, da ja von den beiden Formeln

I. (Fossek) $(CH_3)_2—CH—CH.OH—CH.OH—C_6H_5$

II. (Lieben) $(CH_3)_2—C—CH.OH—C_6H_5$ (am C: $|\ CH_2.OH$)

[1] Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. I. Bd., S. 507, 510.

nur die letztere mit der Entstehung des Isopropylphenylketons vereinbar ist.

Aus der intermediär entstehenden Oxysäure, die trotz der schonenden Bedingungen nicht festgehalten werden konnte,

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2{-}\underset{\displaystyle |}{C}{-}CH.OH{-}C_6H_5 \\
\qquad\quad\; COOH,
\end{array}
$$

bildet sich bei fortschreitender Oxydation die β-Ketonsäure

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2{-}\underset{\displaystyle |}{C}{-}CO{-}C_6H_5 \\
\qquad\quad\; \boxed{COO}H,
\end{array}
$$

welche, als solche unbeständig, sofort Kohlensäure abspaltet, um in das Keton $(CH_3)_2{-}CH{-}CO{-}C_6H_6$ überzugehen.

Es ist somit dieser zweiwerthige Alkohol als primär-secundäres β-Glykol aufzufassen.

B. Einwirkung von Schwefelsäure.

Je 5 *g* des Glykols wurden mit der doppelten Menge Schwefelsäure von der Concentration 1:3·3, 1:4, 1:5, 1:10 während 5—10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100°—120° erhitzt, der Röhreninhalt ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers der fractionirten Destillation unterworfen; ferner wurden 20 *g* des Glykols mit der 20fachen Menge Schwefelsäure von der Concentration 1:5 durch $1\,^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht und in derselben Weise wie oben verarbeitet. In jedem dieser Fälle gingen nach oftmals wiederholter Destillation hauptsächlich zwei grössere Fractionen von 180—190°, ferner von 240—250°, neben einem höhersiedenden Reste von unverändertem Glykol, über.

Während bei allen diesen Verfahrungsweisen immer noch ein wesentlicher Theil des Ausgangsproductes verharzte, kam ich schliesslich zu folgenden Versuchsbedingungen als den günstigsten in Bezug auf Ausbeute und Reinheit der Producte.

50 *g* des Glykols wurden mit der 20fachen Menge Schwefelsäure von der Concentration 1:6 (14%ig) am absteigenden Kühler unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdämpfen

erhitzt, so lange noch Öl überging; hiebei wurde geachtet, dass sich das Volumen der Flüssigkeit im Kochgefässe nicht verändere. Auf diese Weise erhielt ich 43 *g* Rohöl, annähernd frei von Glykol, da dieses mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist und, als ich endlich im späteren Verlaufe dieser Arbeit (auf der Suche nach Zwischenproducten die Reaction quantitativ verfolgend) die ganze Rectification im Vacuum vornahm, von beiden Körpern je 19 *g* in vollkommen reinem Zustande.

I. Das niedersiedende Product,

durch wiederholte Destillation bei normalem Druck in weitere Fractionen zerlegt, lieferte der Elementaranalyse unterworfen, folgende Resultate:

Fraction 184—185°.

I. 0·2280 *g* der Substanz gaben 0·1852 *g* Wasser und 0·7533 *g* Kohlensäure.

II. 0·2458 *g* der Substanz gaben 0·197 *g* Wasser und 0·8128 *g* Kohlensäure.

III. 0·2278 *g* der Substanz gaben 0·1804 *g* Wasser und 0·75235 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Berechnet für $C_{11}H_{12}$
C	90·11	90·18	90·07	90·90	91·66
H	9·02	8·90	8·798	9·09	8·33

Fraction 182—183° (Hauptmenge).

I. 0·1496 *g* der Substanz gaben 0·1209 *g* Wasser und 0·496 *g* Kohlensäure.

II. 0·2046 *g* der Substanz gaben 0·1667 *g* Wasser und 0·6788 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Berechnet für $C_{11}H_{12}$
C	90·42	90·48	90·90	91·66
H	8·97	9·05	9·09	8·33

Dieser Körper stellt mithin zweifellos einen namentlich in der höheren Fraction noch nicht ganz reinen Kohlenwasserstoff

von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ dar, während sich aus dem Glykol $C_{11}H_{16}O_2$ durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{12}$ ergeben müsste.

Eine Bestimmung der Dampfdichte, die nach der Methode von V. Meyer mit Benzoësäureisoamylester als Heizflüssigkeit ausgeführt wurde, bestätigte dieses unerwartete Resultat.

Gewicht der Substanz	$S = 0\cdot0816\,g$
Abgelesenes Luftvolumen (feucht)	$V = 15\cdot5\,cm^3$
Tension des Wasserdampfes	$w = 16\cdot3\,mm$
Druck auf 0° reducirt	$B = 747\cdot8\,mm$
Temperatur des Wassers	$t = 19°$

Daraus ergibt sich die Dichte auf Luft bezogen:

$$D = 4\cdot52,$$

und das Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Berechnet für $C_{11}H_{12}$
130	132	144

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ vom Siedepunkt 182—183° ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Zur Ermittelung der Sättigungsverhältnisse im Molekül wurden 3 *g* der Substanz unter Eiskühlung mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise versetzt. Jeder Tropfen entfärbte sich sofort ohne Entwickelung von Bromwasserstoff, und auf diese Weise wurden 3·5 *g* Brom (2 Atome) addirt. Nach Verjagung des Lösungsmittels an der Luftpumpe wurde der Rückstand einer Vacuumdestillation unterworfen; hiebei ging unter einem Druck von 17 *mm* bei der Temperatur von 150 bis 153° ein klares Öl von dicker Consistenz über, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Brombestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0·273 *g* der Substanz gaben 0·3494 *g* Bromsilber.

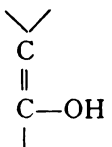
Auf 100 Theile:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$
54·45	54·79

In der Hoffnung, durch Zerlegung dieses Additionsproductes weitere Aufschlüsse zu erhalten, kochte ich 18 *g* desselben mit 600 *g* Wassers durch 80 Stunden am Rückflusskühler. Nach Verlauf dieser Zeit schien sich das Dibromid trotz nachträglicher Zufügung von Kaliumcarbonat nur theilweise zersetzt zu haben. Durch wiederholte Destillation wurde ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl abgesondert, dessen Hauptfraction nach Siedepunkt und Geruch Isopropylphenylketon zu sein schien. Dasselbe konnte jedoch nicht rein gewonnen werden und lieferte kein festes Oxim.

In der gleichen Absicht erhitzte ich 17 *g* Dibromid mit einem Überschuss von Natriummethylat durch $4^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler.

Wallach[1] hat unter diesen Bedingungen aus Propenylverbindungen ungesättigte Äther und durch Verseifung derselben mit Wasserdämpfen (intermediär) ungesättigte Alkohole vom Schema



erhalten, welche sich, als solche unbeständig, glatt in Ketone umlagerten.

Der vorliegende Fall nahm jedoch einen anderen Verlauf. Ich erhielt durch die Destillation mit Wasserdämpfen ein stark halogenhältiges, gelbes Öl vom Siedepunkte 230° (vielleicht reactionsträges Monobromid) und es führte keiner der Versuche, von diesem Körper zum Isopropylphenylketon zu gelangen, mit Sicherheit zum Ziele.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes, welcher zu diesem Zwecke in der 40fachen Menge Wassers suspendirt war und in Eiskühlung (unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit durch ein Rührwerk) mit einer einprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat tropfenweise versetzt wurde, ergab Benzoësäure und Essigsäure. Das Glykol, welches unter diesen Ver-

---

[1] Berliner Berichte, 28, 2714.

hältnissen zu erwarten war,[1] konnte trotz aller Sorgfalt nicht festgehalten werden.

Schon aus diesen Versuchen ergibt sich für den Kohlenwasserstoff mit Wahrscheinlichkeit die Constitution

$$(CH_3)_2 . C = CH . C_6H_5.$$

Vollkommen sichergestellt wird dieselbe durch folgende Thatsachen.

Perkin erhielt aus Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaurem Natrium und Benzaldehyd ausschliesslich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ vom Siedepunkt 184—186°, den er »β-Butenylbenzol« benannte.[2] Die Oxydationsproducte desselben sind Benzoësäure und Essigsäure; das Dibromid, welches auch bei —20° nicht erstarrt, wird durch Behandlung mit alkoholischem Kali in den Körper $C_{10}H_{11}Br$ übergeführt.

Fittig und Jayne gelang es durch geeignete Versuchsanordnung die Oxysäure, das erste Product der »Perkin'schen« Reaction zu isoliren.[3]

$$C_6H_5—CHO + \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{CH}}—COONa = C_6H_5—CH.(OH)—\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}—COONa$$

Diese Phenyloxypivalinsäure vermag nicht in die ungesättigte Säure überzugehen, weil die Hydroxylgruppe an dem der Carboxylgruppe benachbarten C kein Wasserstoffatom vorfindet, um als Wasser auszutreten.

Die Oxysäure beginnt vielmehr schon einige Grade über ihren Schmelzpunkt (134°) erhitzt Kohlensäure zu entwickeln, zersetzt sich bei 150° stürmisch und bei 190° destillirt reines β-Butenylbenzol über.[4]

---

[1] G. Wagner, Berliner Berichte, 21, 1230, 3359; 24, 1683.
[2] Journal of the Chemical Society, 1879, 136.
[3] Annalen, 216, 115 (1882).
[4] Ott, daselbst, 227, 61.

$$C_6H_5-CH.\underline{|OH|}-C\begin{matrix}CH_3\\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_3\end{matrix}-\underline{(COO)|H} = CO_2+H_2O$$

$$+C_6H_5-CH=C\begin{matrix}CH_3\\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_3\end{matrix}$$

Dieses Product, dessen Constitution sich aus der Entstehungsweise unmittelbar ergibt, ist unzweifelhaft mit meinem Kohlenwasserstoff identisch, welcher demnach als 2-Methyl, 3-Phenyl-Propen-2 anzusprechen ist.

Die Bildung des Butenylbenzols aus dem Glykol ist jedoch an sich kaum verständlich. Dieselbe wird erst durch die Untersuchung des zweiten unter dem Einflusse der Schwefelsäure entstehenden Körpers aufgeklärt.

II. Das höhersiedende Product.

Die zwischen 240—250° übergehende Fraction wurde der Rectification im Vacuum unterworfen; hiebei resultirte ein gelbes Öl, leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, specifisch schwerer als Wasser, das unter einem Druck von 15 *mm* constant bei 135° destillirte und zu farblosen, schön ausgebildeten Krystallen erstarrte.

Diese wurden, im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet, vollkommen geruchlos und zeigten den Schmelzpunkt 39°.

Analyse:

I. 0·2282 *g* der Substanz gaben 0·168 *g* Wasser und 0·6304 *g* Kohlensäure.

II. 0·21155 *g* der Substanz gaben 0·1552 *g* Wasser und 0·583 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	I.	II.	Berechnet für C_6H_8O
C	75·34	75·16	75·00
H	8·18	8·15	8·33

Die Moleculargewichtsbestimmung, welche nach der Methode von A. W. Hofmann mit Anilin als Heizflüssigkeit

ausgeführt wurde — eine Bestimmung nach V. Meyer führte nicht zum Ziele — gab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz	0·0965 *g*
Quecksilbersäule ausserhalb des Mantels	260 *mm*
Ganze Säule	666 *mm*
Aussentemperatur	30°
Versuchstemperatur	181°
Barometerstand bei 23·5°	741 *mm*
Gewicht der verdrängten Quecksilbersäule	2668 *g*
Temperatur des Quecksilbers	29°

Daraus ergibt sich die Dichte auf Luft bezogen:

$$D = 6\cdot61,$$

und das Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$
190	192

Auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft, wurde die Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ als gesättigt erkannt. Ich ging nun daran, die Function der Sauerstoffatome im Molekül zu ermitteln.

3 *g* der Krystalle wurden mit der doppelten Menge frisch destillirten Essigsäureanhydrids durch acht Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit 12 Stunden in Berührung mit Wasser gestanden war, wurde sie durch Zusatz von Soda neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers destillirte unter einem Druck von 17 *mm* bei 137° ein schwach gefärbtes Öl, welches nachträglich zur Krystallisation gebracht werden konnte, und, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen lieferte:

0·2089 *g* der Substanz gaben 0·1514 *g* Wasser und 0·572 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{12}H_{16}O_2$	$C_{14}H_{18}O_3$	$C_{16}H_{20}O_4$
C	74·68	75·00	71·79	69·56
H	8·05	8·33	7·69	7·24

Ich hatte das unveränderte Ausgangsproduct zurückgewonnen.

Zwei weitere Versuche führten gleichfalls zu keinem Acetate. Die Substanz wurde mit Acetylchlorid 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, ferner durch 8 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. In beiden Fällen trat die Reaction nicht ein; es entstanden nur kleine Mengen eines zähflüssigen, ungemein hochsiedenden Öles, welches nicht destillirt werden konnte.

Ebenso wenig gelang es mir, durch wiederholte und sorgfältig durchgeführte Versuche ein Oxim oder Hydrazon zu erhalten.

Eine Wasseranlagerung konnte trotz günstiger Versuchsbedingungen nicht erzielt werden; auch die mehrstündige Erhitzung mit fünfprocentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler und im Einschmelzrohr auf 120° rief keine Veränderung hervor.

Ich hatte somit lediglich die Abwesenheit einer Hydroxyl-, Carbonyl- und Aldehydgruppe im Molekül mehr als wahrscheinlich gemacht, ohne einen positiven Anhaltspunkt gewinnen zu können, als es mir schliesslich glückte, durch eine von der Entstehung völlig verschiedene Synthese die Constitution meines Körpers mit einem Schlage klarzulegen.

Tollens entdeckte in der Condensation mit Formaldehyd einen glatten Weg zur Darstellung der vereinzelt bereits früher bekannten[1] Methylenäther mehrwerthiger Alkohole. Er beschreibt diese Körper als krystallisirte Verbindungen von grosser Beständigkeit, welche nur schwer hydrolysirt werden können und schlägt vor, dieselben nach Analogie der Acetale und Benzale als Formale zu bezeichnen.[2]

Nach der von Tollens angegebenen Methode[3] stellte ich das Formal meines Glykols dar, indem ich 15 *g* des letzteren mit der gleichen Menge Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·190 und 7 *g* Formaldehyd (40%ig) eine Stunde am Wasserbade erwärmte. Das Reactionsproduct wurde in Äther aufgenommen, im Vacuum vom überschüssigen Formaldehyd befreit, neuerdings mit Äther verdünnt, mit Pottasche geschüttelt

[1] Fittig, Mielck und Remsen, Annalen, 168, 93.

[2] Schulz und Tollens, daselbst, 289, 20.

[3] Apel und Tollens, daselbst, 289, 44.

und nach einiger Zeit abgegossen. Das nach Verjagen des Äthers resultirende Öl destillirte unter einem Druck von 15 *mm* constant bei 135° und erstarrte zu geruchlosen weissen Krystallen, welche bei 39° schmolzen.

Analyse:

0·2150 *g* der Substanz gaben 0·1591 *g* Wasser und 0·5903 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$
C	74·87	75·00
H	8·22	8·33

Dieses Product ist augenscheinlich mit meinem höhersiedenden Körper identisch, welcher daher als Methylenäther des Glykols anzusprechen ist.

$$CH_2(OH)-C(CH_3)_2-CH(OH).C_6H_5 + H.CHO = H_2O + \underset{O\;-\;CH_2\;-\;O}{CH_2-C(CH_3)_2-CH.C_6H_5}$$

Eine gleichzeitig unternommene Synthese des Formals aus dem Dikaliumglykolat und Methylenchlorid[1] führte nicht zum Ziele; ich übergehe die umständlichen Einzelnheiten dieses Versuches und greife lediglich die Darstellung des Alkoholates heraus.[2]

Während das erste Äquivalent Kalium von einer sehr verdünnten Lösung des Glykols in Benzol bei gelinder Erwärmung ziemlich leicht aufgenommen wurde, musste das Gemenge über 200 Stunden im Sieden erhalten werden, um mit dem zweiten Äquivalent der Hauptsache nach in Reaction zu treten. Hiebei schied sich das Glykolat nach und nach aus. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Benzol gewaschen, auf Thonplatten gestrichen und im Vacuum getrocknet. Die

---

1 Arnhold, Annalen, 240, 197.

2 Wurtz, Annales de chimie et de physique, [3], 55, 410 (1859).

Analyse ergab statt der theoretischen Menge von 30·46% nur 28·35% Kalium.

Ein Dinatriumglykolat konnte überhaupt nicht erhalten werden.

Überblickt man diese Versuche, so ist das Verhalten des 2, 2 - Dimethyl - 3 - Phenyl-Propan - 1, 3 - Diols gegen verdünnte Schwefelsäure als ein durchaus ungewöhnliches zu bezeichnen.

Die Bildung der beiden Körper $C_{10}H_{12}$ und $C_{12}H_{16}O_2$ aus dem Glykol $C_{11}H_{16}O_2$ lässt sich zahlenmässig durch den Austritt von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen Glykol rechtfertigen. Der chemische Vorgang gestattet verschiedene Auslegungen.[1] Ich gebe anschliessend zur Übersicht lediglich ein schematisches Bild der durch den Experimentalbefund bewiesenen Endresultate, ohne Speculationen über die einzelnen Phasen des Reactionsverlaufes anzustellen.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 > C - CH.\,\boxed{OH} - C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2.\,\textcircled{O}\,|\,\boxed{H} \\ O\textcircled{H} \qquad O\textcircled{H} \\ + \; CH_2 - C(CH_3)_2 - CH.C_6H_5 \end{array} = 2\,H_2O + (CH_3)_2 > C = CH - C_6H_5 \; \text{(Kohlenwasserstoff)}$$

$$+ \; \begin{array}{c} CH_2 \\ O \quad\quad O \\ CH_2 \quad\quad CH.C_6H_5 \\ C \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \quad \text{(Formal)}$$

Am Schlusse dieser Mittheilung erfülle ich mit grosser Freude die Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Ad. Lieben für die Anregung und liebenswürdige

---

[1] Mir scheint der immerhin ungewöhnliche Reactionsverlauf in folgender Weise am leichtesten verständlich, wobei erinnert werden mag, dass die sonst meist beobachtete Abspaltung von **OH** mit einem an das benachbarte **C** gebundenen **H** in diesem Falle durch die Constitution des Glykols ausgeschlossen ist:

Förderung der vorliegenden Versuche meinen herzlichsten Dank abzustatten.

$$C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH + H_2O = C_6H_5.CHOH.CH(CH_3)_2 + CH_2(OH)_2$$

$$C_6H_5.CHOH.CH(CH_3)_2 - H_2O = C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$$

$$CH_2(OH)_2 + \begin{matrix} HO.CH.C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad C(CH_3)_2 \\ \diagup \\ HO.CH_2 \end{matrix} = CH_2 \begin{matrix} O-CH.C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad C(CH_3)_2 \\ \diagup \\ O-CH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Es wäre zunächst eine Anlagerung von Wasser anzunehmen in der Weise, dass eine Abspaltung von Methylenglykol (respective Formaldehyd) erfolgt, während der zugleich entstehende einwerthige secundäre Alkohol sich unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ verwandelt. Das nascirende Methylenglykol wirkt unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure auf ein zweites Molekül Glykol ein und liefert die durch grosse Beständigkeit ausgezeichnete acetalartige Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$. Ad. Lieben.

Über die directe Einführung von Hydroxyl in das β-Oxypyridin

von

Richard Kudernatsch.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Von den sechs theoretisch möglichen Dioxypyridinen sind zur Zeit nur zwei, beziehungsweise drei, bekannt, falls nämlich das von Königs und Geigy[1] aus Pyridindisulfosäure gewonnene Dioxyproduct nicht identisch ist mit dem von Weidel und Blau[2] aus Dibrompyridin dargestellten.

Da es nun Diamant[3] vor kurzer Zeit gelungen ist, mit Hilfe der Einwirkung von schmelzendem Ätznatron direct Hydroxyl in das *o*-Oxychinolin einzuführen und dabei ein im Pyridinkern substituirtes Dioxychinolin zu erhalten, so habe ich versucht, durch Übertragung dieser Reaction auf das β-Oxypiridin zu einem Dioxypyridin, beziehungsweise zu höher hydroxylirten Producten zu gelangen. Dass eine directe Einführung von Hydroxyl in Pyridinderivate möglich ist, geht auch aus den Versuchen von Königs und Körner[4] hervor, welche die Chinolinsäure durch die Kalischmelze in α-Oxychinolinsäure überführten. Thatsächlich vollzieht sich die directe Hydroxylirung des β-Oxypyridin leicht und glatt, und will ich im Nachfolgenden über die Ergebnisse meiner dahin zielenden Versuche berichten. Als Ausgangsmaterial zur Aus-

---

[1] Berl. Ber., XVII, 1835.

[2] Monatshefte für Chemie, 6, 656.

[3] Monatshefte für Chemie, 16, 760 ff.

[4] Berl. Ber., XVI, 2158.

führung derselben wählte ich das β-Oxypyridin von Fischer und Renouf,[1] das nach den Angaben von Weidel und Murmann[2] »Über die Darstellung der β-Pyridinsulfosäure« sehr leicht in grösserer Menge zu erhalten ist. Ich habe mir nach ihrer Vorschrift ungefähr 150 *g* β-Oxypyridin in vollkommen reinem Zustande dargestellt. Dasselbe wurde durch Verschmelzen mit Ätznatron in ein bisher noch unbekanntes Dioxypyridin verwandelt, wobei, wie unten gezeigt werden soll, der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in der Parastellung erfolgte.

Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf β-Oxypyridin.

Zur Ausführung der Schmelze werden circa 250 *g* Ätznatron mit wenig Wasser in einer geräumigen Silberschale allmälig erhitzt und in die Lösung unter stetem Umrühren 20 *g* β-Oxypyridin in kleinen Portionen eingetragen. Dabei bildet, wenn alles Wasser entwichen ist, das entstandene Natriumsalz eine feste, auf dem geschmolzenen Ätznatron schwimmende Masse. Bei 290° C. zeigt die beginnende Wasserstoffentwicklung den Eintritt einer Reaction an, welche nach ungefähr 35 Minuten beendet ist. Der Schaum sinkt ein und die klare Schmelze zeigt eine rein gelbe Farbe. Es ist zweckmässig, bei Ausführung der Operation die Temperatur nicht über 310° steigen zu lassen, weil sonst leicht, unter heftigem Aufschäumen und Braunfärbung der Masse, infolge der Bildung anderer, nicht näher untersuchter Körper die Ausbeute an Dioxypyridin sehr verschlechtert wird. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 3 Theile Wasser) eingetragen. Die genau neutralisirte Lösung wird sodann über freiem Feuer unter stetem Umrühren eingedampft, bis das Ganze einen dicken Krystallbrei bildet, welcher, noch warm, in ungefär 4 *l* käuflichen 96%igen Alkohol eingetragen wird. Auf diese Weise kann nach dem Erkalten das abgeschiedene Natriumsulfat durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol fast vollständig von organischer Substanz befreit werden,

---

[1] Berl. Ber., XVII, 763.

[2] Monatshefte für Chemie, 16, 749.

während anderseits die Lösung nur mehr geringe Mengen von Aschenbestandtheilen enthält. Die stark eingeengte alkoholische Lösung scheidet in der Kälte reichliche Mengen von Krystallnadeln ab, die zu Drusen verwachsen sind. Dieselben sind noch sehr unrein und stellen ein neues Dioxypyridin vor. Da nun die wässerige Lösung dieses neuen Körpers Neigung zeigt, sich an der Luft, besonders aber in der Hitze zu verfärben und anderseits die Verbindung sehr empfindlich gegen die kleinsten Spuren von Eisen ist, so kann man weder durch öfteres Umkrystallisiren, noch durch Entfärben mit Kohle zu einem reinen Präparate gelangen. Es ist daher unbedingt nothwendig, die gut getrocknete Rohausscheidung durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylproduct zu verwandeln, dessen Darstellung ich später genauer beschreiben werde. Dasselbe lässt sich leicht reinigen und liefert nach längerem Kochen mit Wasser, wobei Verseifung erfolgt, endlich reines Dioxypyridin in einer Ausbeute von 40—50% des angewandten β-Oxyproductes. An diesem nicht besonders günstigen Resultate dürfte der Umstand schuldtragend sein, dass beim Schmelzen vor Eintritt der Reaction ein Theil des Ausgangsmaterials mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, ein anderer Theil hingegen in Folge zu hohen Erhitzens (was sehr leicht eintritt) total zersetzt wird.

Die reine, aus dem Acetylproduct dargestellte Verbindung krystallisirt in farblosen, kurzen, glänzenden Nadeln oder weissen Blättchen, die beim Liegen an der Luft allmälig eine gelblichbraune Färbung annehmen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther, schwer dagegen in Äther, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Verdünnte Säuren und Alkalien nehmen die Substanz leicht auf.

Im Capillarröhrchen erhitzt, beginnt das Dioxypyridin bei 170° C. sich zu verfärben, wird bei 220—225° braun, sintert um 240° und ist bei 248° C. (unc.) endlich geschmolzen.

Charakteristisch für mein Dioxypyridin ist die äusserst empfindliche Eisenreaction, welche sowohl in saurer, als in schwach alkalischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eintritt. Noch sehr verdünnte Lösungen färben sich durch dieses Reagens intensiv und prächtig blau, besonders die wässerige,

welche gegen Pflanzenfarbstoffe schwach sauer reagirt. Die wässerige, mit etwas Alkali versetzte Lösung meiner Substanz färbt sich beim längeren Stehen an der Luft erst gelblich, weiterhin rothbraun. Ammoniakalische Silberlösung oxydirt das Dioxypyridin schon in der Kälte; rasch erfolgt die Abscheidung von Silber, wenn man einige Augenblicke erwärmt. Ebenso greift Salpetersäure die Verbindung heftig an und bildet schliesslich Oxalsäure.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_5H_3N(OH)_2$ berechnet werden konnte.

I. 0·2362 *g* Substanz gaben 0·4656 *g* Kohlensäure und 0·1036 *g* Wasser.
II. 0·3219 *g* Substanz gaben bei $B = 736\cdot5$ *mm* und $T = 16°$ C. 36 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_3N(OH)_2$
C	53·76	—	54.05
H	4·87	—	4·50
N	—	12·62	12·61

Die oben gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einer Anzahl von salzartigen Verbindungen des Körpers verificirt.

Salzsäureverbindung. Beim Abdunsten einer Lösung des Dioxypyridins in mässig concentrirter Salzsäure (1:1) über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum scheiden sich glasglänzende, ziemlich grosse, völlig farblose, durchsichtige Krystalltafeln ab, welche beim Liegen an der Luft sehr bald opak werden. Dieselben werden von absolutem Alkohol leicht aufgenommen. Da das Dioxypyridin eine sehr schwache Base ist, kann es nicht auffallen, dass die Salzsäureverbindung durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Die wässerige Lösung zeigt die früher erwähnte Eisenreaction. Das krystallwasserhaltige Salz schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser bei 106° C. (unc.), die wasserfreie Verbindung aber verflüssigt sich erst bei 154° C. (unc.).

Die Chlorbestimmung, welche ich mit der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz vorgenommen habe,

zeigte, dass die Verbindung nach der Formel $C_5H_5NO_2.HCl$ zusammengesetzt ist.

0·2570 *g* Substanz gaben 0·2500 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2.HCl$
Cl	24·07	24·07

Das lufttrockene Salz enthält, wie die folgende Krystallwasserbestimmung zeigt, ein Molekül Wasser, welches beim längeren Stehen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig entweicht.

1·2958 *g* Substanz verloren 0·1418 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2.HCl+H_2O$
H_2O	10·94	10·88

Das Chlorhydrat des Dioxypyridins liefert mit Metallchloriden Doppelsalze, von welchen indessen nur die Platindoppelverbindung rein erhalten werden konnte. Eine mit Goldchlorid versetzte Lösung der Salzsäureverbindung schied bereits bei gewöhnlicher Temperatur beim Abdunsten im Exsiccator metallisches Gold aus. Rascher erfolgt diese Abscheidung beim Erwärmen.

Chloroplatinat. Zur Darstellung desselben wurde die salzsaure Lösung des Dioxypyridins mit einem kleinen Überschusse von Platinchlorid im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen und die ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von den Mutterlaugen getrennt. Dieselben müssen zu ihrer Reinigung in mässig verdünnte Salzsäure in der Kälte gelöst und dann durch Abdunsten der Lösung im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure wieder abgeschieden werden. Diese Vorsicht muss beobachtet werden, da auch das Chloroplatinat, ähnlich der Golddoppelverbindung, beim Erwärmen Zersetzung erleidet.

So gereinigt, bildet das Platindoppelsalz orangerothe dicke Tafeln, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern und sich,

ohne zu schmelzen, bei 130° C. (unc.) zersetzen. Durch Wasser oder selbst durch stark verdünnte Salzsäure wird es in seine Componenten zerlegt. Die Analyse dieses krystallwasserhaltigen Doppelsalzes zeigte, dass dasselbe ein Molekül Wasser enthält und nach der Formel $[C_5H_5NO_2 . HCl]_2 . PtCl_4 + H_2O$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2607 *g* Substanz gaben 0·0776 *g* Platin.

II. 0·2658 *g* Substanz gaben 0·3501 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Krystallwasser		
	I.	II.	kein Mol.	1. Mol.	2 Mol.
Pt	29·77	—	30·80	29·95	29·14
Cl	—	32·58	33·73	32·79	31·91

Das durch directe Hydroxylirung des β-Oxypyridins erhaltene Dioxypyridin ist mit keinem der bekannten identisch. Die Unterschiede zwischen den betreffenden Substanzen mögen durch die folgende Tabelle hervorgehoben werden.

	Dioxypyridin von Königs und Geigy[1]	Dioxypyridin von Weidel und Blau[2]	Pyrokomenaminsäure von Ost[3]	Neues Dioxypyridin Kudernatsch
Krystallwassergehalt	1/2 Mol.	wasserfrei	1 Mol.	wasserfrei
Schmelzpunkt	255° unter Zersetzung	237—239° unter Zersetzung	270° Zersetzung ohne zu schmelzen	248° unter Zersetzung
Eisenreaction	intensiv braunroth	rothbraun, anfänglich verschwindend	intensiv violett	intensiv und prächtig blau
Schmelzpunkt des Chlorates	207°	193—196°	—	154°
Verhalten gegen Silbernitrat	weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt und etwas löst	weisser Niederschlag, der beim Kochen lichtbraun wird	—	augenblickliche Reduction der ammoniakalischen Lösung beim Erwärmen

[1] Berl. Ber., XVII, 1835.

[2] Monatshefte für Chemie, 6, 656.

[3] Journal für prakt. Chemie, 27, 270.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Wie Eingangs angegeben, liefert das Dioxypyridin ein schön krystallisirendes Acetylproduct, welches man nach folgendem Verfahren in guter Ausbeute gewinnt. Je ein Theil des Oxyproductes wird mit der gleichen Gewichtsmenge von frisch geschmolzenem Natriumacetat vermengt und mit drei bis vier Theilen Essigsäureanhydrid im Ölbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers durch sechs bis acht Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit stellt die Masse eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit dar, aus der man zunächst den Überschuss des Anhydrids im Vacuum abdestillirt. Der Trockenrückstand, der eine dunkel gefärbte Krystallmasse bildet, wird hierauf mit einer grösseren Menge trockenen Essigäthers in der Siedehitze extrahirt. Aus dieser Lösung scheidet sich, wenn der grösste Theil des Essigäthers abdestillirt ist, das Acetylproduct in noch unreinem gefärbten Zustand ab. Wird nun die von der Mutterlauge durch Absaugen befreite Abscheidung neuerdings in Essigäther gelöst und mit Thierkohle behandelt, so gewinnt man nach dem Concentriren der fast farblosen Lösung das Acetyldioxypyridin in derben, farblosen, glänzenden Krystallnadeln von 2—3 *mm* Länge, welche den constanten Schmelzpunkt von 156° (uncorr.) zeigen. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Beim Auflösen in Wasser, ja selbst durch Alkohol, wird der eingetretene Acetylrest wieder abgespalten und krystallisirt aus diesen Lösungen reines Dioxypyridin aus.[1] Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche zu der Formel $C_7H_7NO_3$ führten.

I. 0·2908 *g* Substanz gaben 0·5831 *g* Kohlensäure und 0·1187 *g* Wasser.
II. 0·2864 *g* Substanz gaben bei $B = 762$ *mm* und $T = 20°$ 22·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_4NO(C_2O_2H_3)$
C	54·69	—	54·90
H	4·54	—	4·57
N	—	8·97	9·15

[1] Die Verseifung des Acetylproductes wurde auch beobachtet, als in einem Falle zum Umkrystallisiren nicht ganz trockener Essigäther verwendet wurde.

Ausschlaggebend für die Zusammensetzung dieser Verbindung ist die Acetylbestimmung, die indessen nach der gewöhnlichen Methode (Verseifen mit Alkali, Destilliren mit Phosphorsäure im Wasserstoffstrome) nicht ausgeführt werden konnte, weil offenbar durch die andauernde Einwirkung des wässerigen Ätzkali ein Theil der Substanz total zersetzt wurde, wobei unter Anderem auch flüchtige Säuren entstanden sein mögen. Ich habe daher die Bestimmung des Acetyls nach einer Methode von Prof. Weidel vorgenommen, welche demnächst von Dr. Wenzel veröffentlicht werden wird.

0·3201 *g* Substanz gaben bei der Verseifung Essigsäure, welche 21·6 cm^3 Kalilauge zur Neutralisation verbrauchte (1 cm^3 Kalilauge enthielt 0·00556 *g* KOH). Dies entspricht 0·0922 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_5H_4NO_2(C_2H_3O)$	$C_5H_3NO_2(C_2H_3O)_2$
C_2H_3	28·80	28·10	44·10

Diese Bestimmung zeigt, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dioxypyridin nur eines der beiden Hydroxyle acetylirt wurde. Diese Eigenschaft weist darauf hin, dass der Körper eine α-gestellte Hydroxylgruppe enthält, welche in vielen Fällen nicht acetylirbar ist.[1] Nur der αα′-Dioxy-ββ′-Pyridindicarbonsäureester[2] liefert ein Diacetylproduct. Dieses abweichende Verhalten dürfte dem Einfluse der beiden Carboxylgruppen zuzuschreiben sein.

Alle hier beschriebenen Verbindungen des Dioxypyridins zeichnen sich durch ihre grosse Unbeständigkeit gegen Wasser aus; die Substanz ist demnach eine sehr schwache Base. Auch unterscheidet sich mein Dioxyproduct dadurch von den Monooxypyridinen, dass es bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid keine Dichlorverbindung

[1] Diamant, Monatshefte für Chemie, 16, 770.

[2] Guthzeit, Berl. Ber., XXVI, 2795.

liefert, während sich die Monooxypyridine durch diese Reagentien leicht in die entsprechenden Chlorproducte überführen lassen.

Die Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, verläuft resultatlos, indem die Bildung von Hydroproducten nicht erfolgt und die gesammte Menge des Dioxypyridins unverändert wiedergewonnen werden kann. Auch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wirkt auf mein Dioxyproduct nicht ein; es findet weder eine Ringaufspaltung, wie sie bei den Pyridincarbonsäuren[1] beobachtet wurde, statt, noch erfolgt die Bildung von hydrirten Substanzen.

Da durch diese Reactionen ein Stellungsnachweis nicht zu führen war, es aber sicher ist, dass mein Dioxypyridin mit keinem der bekannten identisch ist, so gelang es mir nur auf Umwegen, die Stellung der Hydroxylgruppen in demselben wahrscheinlich zu machen.

Von den sechs theoretisch möglichen Formeln der Dioxypyridine

OH OH | OH | OH OH | OH
N | N | N
I. | II. | III.

OH | OH OH | OH OH
OH OH
N | N | N
IV. | V. | VI.

können die durch die Schemata II und IV ausgedrückten Constitutionen meinem Dioxyproducte überhaupt nicht zukommen, da dieselben kein β-gestelltes Hydroxyl enthalten und mein Product doch sicher eine Hydroxylgruppe in der β-Stellung besitzt, da nicht anzunehmen ist, dass bei der Einführung einer

[1] Weidel, Monatshefte für Chemie, 11, 501 und 13, 578.

zweiten Hydroxylgruppe in das β-Oxypyridin eine Wanderung der ersten eingetreten wäre.

Formel VI kann ausser Betracht bleiben, zumal dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach dem Dioxypyridin von Weidel und Blau[1] zugesprochen werden muss, welches dieselben aus Dibrompyridin durch Einwirkung von Natriumäthylat und Verschmelzen des so entstandenen Diäthyläthers mit Ätzkali oder Spaltung desselben durch Jodwasserstoff dargestellt haben. Nach der Vermuthung der genannten Forscher drückt dieselbe Formel auch die Constitution jenes Dioxypyridins aus, das Königs und Geigy[2] durch die Kalischmelze aus der Pyridindisulfosäure (gebildet bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Piperidin in hoher Temperatur) erhalten haben.

Nun hat Ruhemann[3] die grosse Ähnlichkeit hervorgehoben, welche die Reactionsweisen $\alpha\alpha'$-dihydroxylirter Pyridinderivate mit denen des Resorcins zeigen, indem er aus ihnen Phtaleïne erhielt. Es erschien also nicht aussichtslos, zur directen Ortsbestimmung diejenigen Methoden anzuwenden, welche sich bei den mehrwertigen Phenolen der aromatischen Reihe bewährt haben.

Zunächst wurde versucht, das Dioxypyridin mit Phtalsäureanhydrid ohne Zusatz eines Condensationsmittels zu vereinigen. Bei längerem Erhitzen färbt sich die Schmelze braun und sublimirt ein Theil des Anhydrids ab. Abgesehen davon, dass bei der hohen Temperatur (240—250° C.) ein Theil des Dioxyproductes verkohlte, konnte der entsprechend aufgearbeiteten Reactionsmasse fast die ganze Menge desselben entzogen werden, ohne dass ein Phtaleïn aufzufinden war. Somit ist anzunehmen, dass der Eintritt von Hydroxyl nicht in β' erfolgt war.

Sodann erhitzte ich, entsprechend den Angaben von Ris,[4] äquimolekulare Mengen von Dioxypyridin und *o*-Phenylen-

---

1 Monatshefte für Chemie, 6, 659.

2 Berl. Ber., XVII, 1836.

3 Berl. Ber., XXVI, 1559.

4 Berl. Ber., XIX, 2206.

diamin im Einschmelzrohr 20 Stunden lang auf 200—210° C., nahm den Rohrinhalt mit heissem Wasser auf und schüttelte mit Äther aus. Die ersten der ätherischen Auszüge lieferten nach dem Verjagen des Äthers reines *o*-Phenylendiamin, die letzten Ausschüttelungen hingegen das schwer lösliche Dioxypyridin. Es erscheinen somit, da keine Condensation stattgefunden hatte, die Stellungen αβ und βγ (Formelbilder I und V) als ausgeschlossen.

Es blieb daher nur mehr die Annahme übrig, dass das Hydroxyl in der Parastellung zu dem gegebenen (β), also in α' eingetreten war. Diese Vermuthung schien von vorneherein grosse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, da Diamant[1] durch directe Hydroxylirung des *o*-Oxychinolins zum $B_1 Py_\alpha$-Dioxychinolin gelangte, Königs[2] aus Cinchoninsäure durch die Kalischmelze α-Oxycinchoninsäure erhielt und in Gemeinschaft mit Körner[3] die Chinolinsäure durch dieselbe Reaction in α-Oxychinolinsäure überführte. Bei allen diesen Reactionen wurden α-Substitutionsproducte gebildet, und es erscheint daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des schmelzenden Ätznatrons auf β-Oxypyridin der Eintritt von Hydroxyl ebenfalls in der α-Stellung erfolgte. Da aber die Einwirkung des *o*-Phenylendiamins ein negatives Resultat ergab, sohin die Stellung αβ (Formel I) ausgeschlossen erscheint, so kann mein Product eigentlich nur nach der Formel III zusammengesetzt sein.

Bei Voraussetzung einer derartigen Constitution musste es möglich sein, durch entsprechend gewählte Oxydationsmittel zu einem chinonartigen Körper zu gelangen. Thatsächlich war ich in der Lage, diese Voraussetzung durch eine Reihe von Versuchen zu bestätigen, und zwar konnte ich durch die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (wie Chromsäuremischung, Eisenchlorid, Mangansuperoxyd) auf das neue Dioxypyridin ein

---

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 760 ff.

[2] Berl. Ber., XII, 99 und XVI, 2157.

[3] Berl. Ber., XVI, 2158.

Diketodihydropyridin (Pyridochinon)

erhalten, dessen Reindarstellung grossen Schwierigkeiten begegnete. Nach folgender Vorschrift gelingt es verhältnissmässig leicht, das Chinon in reinem Zustande zu gewinnen.

In kleinen Kolben werden je 1·5 *g* Dioxypyridin in so viel heissem Wasser gelöst, dass beim Erkalten keine Ausscheidung erfolgt und sodann mit 2·5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nunmehr wird in die kalte Lösung die berechnete Menge von gefälltem Mangansuperoxydhydrat[1] unter stetem Umschütteln allmälig eingetragen.

Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend braungrün, und, sowie die ganze Menge Braunstein eingetragen ist, bildet sich unter Erwärmung ein dunkelvioletter Niederschlag, der bei weiterem Schütteln braunviolett und endlich dunkelroth wird. Das Ausfallende stellt mikroskopisch kleine Kryställchen dar, die einen cantharidenartigen Metallglanz besitzen. Es ist von Vortheil, die Kolben nach beendeter Reaction längere Zeit in Eis zu stellen, damit die Abscheidung möglichst vollständig werde. Nach ungefähr einer Stunde wird der Niederschlag abgesaugt und so lange mit Eiswasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäurereaction mehr gibt. Doch ist diese Ausscheidung selbst beim sorgfältigsten Waschen sehr stark aschenhältig, und kann, da die Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden. Nur in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxydationsproduct mit tief kirschrother Farbe in der Kälte auf, und kann durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden, doch ist auch diese Abscheidung nicht frei von anorganischen Bestandtheilen. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass die Substanz von geschmolzenem Acetanilid leicht aufgelöst wird, und konnte ich bei Einhaltung folgender Vorschrift durch Umkrystallisiren aus dem genannten Lösungsmittel ein nahezu reines, aschenfreies Präparat gewinnen.

Die getrocknete Rohausscheidung wird, fein zerrieben, in einem grossen Überschusse von geschmolzenem Acetanilid

[1] Der Gehalt desselben muss zuvor durch Titration ermittelt werden.



aufgelöst und die Lösung im geheizten Trichter abfiltrirt, wobei die Aschenbestandtheile ungelöst zurückbleiben. Es ist vortheilhaft, das Filtrat in mehreren geräumigen Kolben aufzufangen und durch wiederholtes Neigen und Drehen derselben der erstarrenden Schmelze eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, um das Auflösen des Anilids rascher bewerkstelligen zu können. Nunmehr werden die Kolben mit viel Äther oder Benzol ausgekocht, wodurch die Substanz der Hauptsache nach zurückbleibt, während das Anilid leicht aufgenommen wird. Nach dem Abfiltriren wird der ungelöste Theil getrocknet und so lange mit Benzol[1] ausgekocht, bis dasselbe vollständig farblos bleibt und eine Probe davon ohne Hinterlassung eines Rückstandes von Anilid abdunstet.

So gereinigt, stellt das Pyridochinon ein schweres, braunviolettes, mikrokrystallinisches Pulver dar, welches beim Reiben den erwähnten Metallglanz annimmt. Es wird nur spurenweise von Wasser aufgenommen, fast gar nicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Äther, Alkohol, Benzol); schwer löslich ist es in Amylalkohol, etwas leichter in Glycerin, ziemlich leicht in geschmolzenem Acetanilid. Starke Säuren, vor allem Schwefelsäure, wie oben bemerkt, lösen das Chinon leicht auf. Salzsäure färbt sich bei längerem Erhitzen gelbbraun; beim Abdunsten der Säure scheidet sich die geringe Menge der in Lösung gegangenen Substanz wieder ab. Verdünnte Alkalien oder Alkalicarbonate lösen den Körper leicht mit prächtig blauer Farbe auf; Säuren fällen die Substanz aus diesen Lösungen in Form von hellrothen Flocken. Die alkalischen Lösungen sind nicht beständig und werden durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes beim Stehen bald violett und endlich so weit entfärbt, dass die Flüssigkeit einen hell gelbrothen Farbenton zeigt. Im Capillarröhrchen erhitzt, verändert sich das Chinon nicht bis 200° C. und verkohlt in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Es ist ziemlich hygroskopisch und hält hartnäckig Wasser zurück. Daher musste die Substanz für die Analyse im Vacuum bei 100° C. getrocknet werden.

---

[1] Durch Äther lässt sich eine vollständige Trennung des Chinons vom Anilid nicht durchführen.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. 0·2669 *g* Substanz gaben 0 5329 *g* Kohlensäure und 0.0718 *g* Wasser.
II. 0·2214 *g* Substanz gaben bei $B = 749 \cdot 1$ *mm* und $T = 22°$ C. 24·8 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen gefunden:

C........54·45, H........2·99, N........12·55.

Diese Zahlen stimmen am besten auf ein Chinon, welches nach der Formel $C_5H_3NO_2$ zusammengesetzt ist. Unter der Annahme, dass dieses Chinon mit dem überschüssigen Dioxypyridin eine chinhydronartige Verbindung liefert, wäre auch die Formel $C_5H_3NO_2 . C_5H_5NO_2$ in Betracht zu ziehen. Diese beiden Formeln verlangen folgende Werthe:

	$C_5H_3NO_2$	$C_{10}H_8N_2O_4$	Gefunden
C	55·05	54.54	54·45
H	2·76	3·63	2·99
N	12·85	12·73	12·55

Zur Zeit kennt man nur eine Verbindung der Pyridinreihe, von welcher man annehmen kann, dass sie chinonartigen Charakter besitzt, nämlich das Pyromekazon, welches Ost[1] aus der Pyromekazonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hat. Dasselbe wäre als Oxydihydrodiketopyridin zu betrachten und zeigt thatsächlich in seinen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit jenen, welche mein Product besitzt. Der wesentlichste Unterschied liegt in den Löslichkeitsverhältnissen. Während das Pyromekazon in Äthyl- und Methylalkohol löslich ist, und daraus in Form farbloser krystallalkoholhältiger Nadeln krystallisirt, löst sich mein Präparat in Alkohol nahezu gar nicht. Von einem Chinon der Pyridinreihe wäre überdies zu erwarten gewesen, dass es leicht flüchtig wäre und basische Eigenschaften besässe, und konnte ich mich bislang nicht entschliessen, dieses Oxydationsproduct als Chinon anzusprechen. Da aber eine Moleculargewichtsbestimmung die einer solchen Verbindung entsprechenden Werte ergab, muss man die Formel $C_5H_3NO_2$ als richtig bezeichnen.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, 27, 260.

Zur Ausführung der Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode von Beckmann wurde als Lösungsmittel Acetanilid gewählt, dessen Constante 78 ist.

Gewicht		Procentgehalt der Lösung	Beobachtete Erniedrigung des Erstarrungspunktes	Berechnetes Molekulargewicht
der Substanz	des Acetanilid			
0·0610 *g*	24·6750 *g*	0·25	0·145	134
			0·185	105
			0·170	115

Das Mittel aus diesen Beobachtungen ergibt 118, während das berechnete Moleculargewicht 109 ist.

Nicht nur diese Moleculargewichtsbestimmung, sondern auch die Reactionen des Oxydationsproductes scheinen die oben gegebene Auffassung desselben als Chinon zu bestätigen.

1. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam löst sich dasselbe zuerst mit prachtvoll blauer Farbe auf, sodann wird die Lösung grünlich, weiterhin rothbraun, und endlich soweit entfärbt, dass sie hellgelb erscheint. Mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, zeigt sie die Eigenschaft, mit Eisenchlorid wieder die charakteristische Farbenreaction des α'β-Dioxypyridin zu geben, und scheidet dasselbe beim Eindampfen ab.

2. Übergiesst man die Substanz mit Phenylhydrazin oder einer alkoholischen Lösung desselben, so löst sie sich mit intensiv grüner Farbe auf. Nach sehr kurzer Zeit hellt sich die Farbe der Flüssigkeit auf und wird gelbroth. Nach dem Verjagen des Alkohols und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure (um den Überschuss von Phenylhydrazin zu entfernen) erhält man einen braungelben krystallinischen Rückstand, der aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich gelblichbraune mikroskopisch kleine Krystalle ab.

3. Bei der Behandlung mit schwefeliger Säure geht nur eine geringe Menge des Chinons mit gelber Farbe in Lösung. Erhitzt man jedoch die Masse im Einschmelzrohr durch drei Stunden auf 102—105°, so tritt völlige Lösung ein. Die Flüssigkeit hat eine braungelbe Farbe und hinterlässt nach dem

Abdunsten zum Theil braungelbe amorphe Producte neben geringen Mengen eines krystallisirten Körpers. Die Lösung gibt, infolge der Anwesenheit der gelb gefärbten Producte, mit Eisenchlorid eine grünblaue Farbenreaction; doch darf man auch hier annehmen, dass durch die reducirende Wirkung des Schwefligsäureanhydrids aus dem Chinon das entsprechende Hydrochinon (α'β-Dioxypyridin) zurückgebildet wurde.

Versucht man, wie es Diamant[1] beim B_1P_α-Dioxychinolin ausgeführt hat, zu einem höher hydroxylirten Producte zu gelangen, und schmilzt man das α'β-Dioxypyridin neuerdings mit Ätznatron (20 Theile auf 1 Theil Substanz), so bemerkt man bei der Temperatur von 300° C. etwas Ammoniak- und Pyridinentwicklung, bei stärkerem Erhitzen (circa 330° C.) findet Aufschäumen unter Bildung von Wasserstoff statt, wobei unter Braunfärbung der Masse die Temperatur rasch auf 360° steigt. Man erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht mehr die blaue Eisenchloridreaction des α'β-Dioxypyridins zeigt. Wird nun die Schmelze mit Schwefelsäure neutralisirt und in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, so erhält man endlich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine Masse, deren wässerige Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid violettroth färbt. Die nahezu farblose wässerige Lösung wird beim Abdampfen braun und scheidet dunkelgefärbte amorphe Massen ab. Offenbar ist das, durch weitere Hydroxylirung entstandene Tri- oder Tetraoxypyridin sehr leicht oxydabel, so dass die Einwirkung des Luftsauerstoffes zur Bildung dieser humösen Substanzen führt. Auf die Untersuchung derselben, sowie des Hydrazons konnte ich aus Mangel an Material nicht eingehen.

Es obliegt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die ausserordentliche Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er mich in der Ausführung meiner Versuche mit Rath und That unterstützte.

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 768.

Untersuchungen über die Esterbildung

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich gezeigt, dass die Hemipinsäure $C_6H_2(COOH)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4) sich bei der Esterificirung anders verhält als die Camphersäure, deren Esterificirung insbesondere von Brühl[2] eingehend untersucht worden war. Die Camphersäure lieferte bei allen untersuchten Esterificirungsmethoden (Einwirkung von Alkoholen auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, Einwirkung von Alkoholen oder Natriumalkoholaten auf das Säureanhydrid) nur die eine der beiden Reihen von isomeren Estersäuren, und zwar jene Estersäuren, welche Brühl als Ortho-Estersäuren bezeichnet und welche ich[3] auf Grund der Messungen von Walker den α-Estersäuren (nach der von mir dort gebrauchten Bezeichnungsweise) angereiht habe.

Bei der Hemipinsäure dagegen erhält man je nach der angewendeten Methode die eine oder die andere Reihe von isomeren Estersäuren als Hauptproduct der Reaction. Die Reactionen zwischen Jodalkyl und dem sauren Kalisalz, sowie zwischen Alkoholen und Hemipinsäureanhydrid liefern als primäre Reactionsproducte wesentlich α-Estersäuren

$$C_6H_2(COOH)(COOA)(OCH_3)(OCH_3) \; (1:2:3:4),$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 75—152 (1895); siehe auch Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1468 (1895).

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *24*, 3408 (1891); *25*, 1796 (1892); *26*, 284 (1893).

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895).

die Einwirkung von Alkoholen und Chlorwasserstoff dagegen β-Estersäuren $C_6H_2(COOA)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4).

Daraus ergab sich,[1] dass bei verschiedenen Esterificirungsmethoden der Einfluss der Constitution des Säuremoleküls (welcher bei aromatischen Säuren auch als Einfluss der in den Benzolkern eingetretenen Gruppen dargestellt werden kann) sich in verschiedener Weise geltend macht. Die selbstverständliche Ausdehnung dieses Satzes auf chemische Reactionen im Allgemeinen ist später von Bredig[2] in die von ihm gegebene Formulirung des Einflusses der Constitution auf die Reactionsgeschwindigkeit miteinbezogen worden.

Ich habe daher in der erwähnten Abhandlung[3] diesen Einfluss für die einzelnen untersuchten Esterificirungsmethoden gesondert besprochen. Dabei wurde insbesondere darauf geachtet, ob die Einflüsse der Constitution auf den Verlauf von Esterificirungsreactionen unter einander, ferner mit dem Einflusse der Constitution auf gewisse, den Säuren zukommende Constanten (Affinitätsconstanten in wässeriger Lösung) und mit den Constanten, welche den substituirenden Gruppen bei additiven Eigenschaften des Moleküls (Volum) zugeschrieben werden, in Beziehung gebracht werden können.

Die Ergebnisse, welche ich wegen des meist geringen zu Grunde liegenden Beobachtungsmateriales als Versuch zur vorläufigen Orientirung bezeichnet habe,[4] waren folgende:

1. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze unsymmetrischer Dicarbonsäuren wird jenes Carboxyl esterificirt, welchem die grössere elektrolytische Dissociationsconstante zukommt.

Die Giltigkeit dieses Satzes habe ich auf Grund der Ostwald'schen Anschauungen über die Rolle der Ionen bei chemischen Reactionen als theoretisch vorhersehbar bezeichnet.[5]

---

[1] Wegscheider, l. c. S. 148—149; siehe auch Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3127 (1895).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *21*, 158 (1896).

[3] L. c. S. 133—149.

[4] L. c. S. 141.

[5] L. c. S. 133, 142.

Dabei wurde die bisher[1] unbewiesene Voraussetzung gemacht, dass die Carboxyle einer mehrbasischen Säure in alkoholischer oder wässerig-alkoholischer Lösung ihrer Stärke nach dieselbe Reihenfolge einnehmen, wie in wässeriger Lösung.

Die bisherigen Beobachtungen über die elektrolytische Dissociation in alkoholischen Lösungen sind nicht geeignet, diese Annahme unwahrscheinlich zu machen. Sollte sie sich aber als unrichtig erweisen, so würde die theoretische Begründung des Satzes entfallen; als rein empirische Beziehung zwischen dem Einflusse der Constitution auf den Verlauf der in Rede stehenden Reaction und auf die Affinitätsconstanten in wässeriger Lösung könnte der Satz nur durch ein ausgedehnteres Beobachtungsmaterial wahrscheinlich gemacht werden.

2. Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren wird ebenfalls das stärkere Carboxyl esterificirt.

Als Mass für die Stärke wurden hier wie im Folgenden wieder die Affinitätsconstanten in wässeriger Lösung betrachtet. Ich habe seither[2] zeigen können, dass der aufgestellte Satz auch durch das Verhalten des Anhydrids der Hemimellithsäure bestätigt wird. Indess hat sich gezeigt, dass diese Auffassung nicht ohne Weiteres auf stickstoffhaltige Säuren übertragen werden kann;[3] ich habe es dort als wahrscheinlich bezeichnet, dass bei diesen Säuren die Affinitätsconstanten nicht als Mass für die Stärke der Carboxyle im Sinne des obigen Satzes betrachtet werden können. Vielleicht muss auch der erste Satz bei stickstoffhaltigen Säuren etwas abgeändert werden.

In der letzterwähnten Abhandlung[4] habe ich auch nachgewiesen, dass die von mir[5] vermuthete Verschiedenheit zwischen der Einwirkung von Alkoholen und Natriumalkoholaten auf Säureanhydride thatsächlich besteht, indem bei

---

[1] Vergl. Bredig, Zeitschr. für physik. Chemie, *21*, 153 (1896).
[2] Monatshefte für Chemie, *18*, 418 (1897).
[3] L. c. S. 431.
[4] S. 426.
[5] Monatshefte für Chemie, *16*, 145 (1895).

letzterer Reaction mindestens in erheblichem Masse Esterificirung des schwächeren Carboxyls eintritt.

Die Sätze 1. und 2. können selbstverständlich sinngemäss auf Polycarbonsäuren und wahrscheinlich auch auf mehrbasische Säuren anderer Art übertragen werden. Letzteres beabsichtige ich experimentell zu untersuchen.

3. Der Verlauf der Esterbildung aus Säuren und Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff wird nicht von den Dissociationsconstanten der Säuren bestimmt.

Dieser Satz (und ebenso der folgende) steht im Widerspruche mit Anschauungen früherer Autoren,[1] denen zufolge das stärkere Carboxyl (im Allgemeinen, nicht bloss bei bestimmten Esterificirungs- und Verseifungsmethoden) das leichter esterificirbare und verseifbare sein sollte; er ist aber sowohl durch das Verhalten der asymmetrischen Dicarbonsäuren, als auch durch das Verhalten der nach der V. Meyer'schen Regel schwer esterificirbaren Säuren sichergestellt.

Nachdem also eine allgemeine Beziehung zwischen der Stärke des Carboxyls, der Esterificirbarkeit und Verseifbarkeit nicht bestand, musste die Giltigkeit derselben für jede einzelne Esterificirungsmethode geprüft werden; die bejahenden Ergebnisse dieser Prüfung sind in dem ersten und zweiten Satze formulirt, ein verneinendes im dritten Satze.[2]

Eine Bestätigung hat dieses verneinende Ergebniss u. A. durch die ungefähr gleichzeitige Arbeit von Petersen[3] erfahren, dessen Geschwindigkeitscoëfficienten der indirecten Esterbildung (mittelst Salzsäure) eine andere Reihenfolge geben als die Ostwald'schen Affinitätsconstanten.

---

[1] Conrad und Brückner, Zeitschr. für physik. Chemie, *7*, 290 (1891); Brühl und Braunschweig, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *25*, 1811 (1892).

[2] Siehe diesbezüglich Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 135, 141, 143, 147—149 (1895); Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 2536, 3128 (1895); Brühl, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1913, 2868, 2986 (1895); V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 2775, 3196 (1895); Bredig, Zeitschr. für physik. Chemie, *21*, 153 (1896).

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *16*, 408 (1895).



Mit dem früher vermutheten allgemeinen Zusammenhang zwischen Stärke, Esterificirbarkeit und Verseifbarkeit steht eine Reihe von (zum Theil auch älteren) Beobachtungen nicht im Einklang. Die von Ostwald[1] bestimmten Affinitätscoëfficienten in wässeriger Lösung geben eine andere Reihenfolge als die Anfangsgeschwindigkeiten der Esterbildung aus Säure und Alkohol allein nach Menschutkin[2] und die von Reicher[3] angegebenen Constanten der Verseifung der Äthylester mit Natron. Das Gleiche würde sich bei Benützung der Affinitätsconstanten Lellmann's[4] ergeben. Petersen hat die Reihenfolge der von ihm bestimmten[5] Coëfficienten der directen und indirecten Esterbildung als von der Reihenfolge der Ostwald'schen Affinitätscoëfficienten verschieden erkannt; die gleiche Erfahrung hat Hjelt[6] bei der Verseifung substituirter Malonsäureester gemacht.

Auch die Anfangsgeschwindigkeiten der Esterificirung nach Menschutkin geben nicht immer dieselbe Reihenfolge wie die Verseifungsconstanten nach Reicher. Die Abweichung bezüglich der Buttersäure und *i*-Buttersäure ist zwar zweifelhaft;[7] aber bei Benzoësäure und *i*-Valeriansäure findet, wie schon Reicher hervorhob, sehr wahrscheinlich keine Übereinstimmung statt.

Ein beschränkter Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Esterbildung mit Chlorwasserstoff und den Affinitätsconstanten soll durch die Fassung des dritten Satzes nicht ausgeschlossen werden, wohl aber ein vorherrschender.

4. Der Verlauf der Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und der Verseifung der Ester mit Alkalien wird in analoger Weise von der Constitution des Säuremoleküls

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *3* (1889).

[2] Ann. de chim. et de phys. (5), *23*, 14—85 (1881).

[3] Liebig's Ann. der Chemie, *228*, 286 (1884).

[4] Liebig's Ann. der Chemie, *270*, 208 (1892) und *274*, 141 (1893).

[5] Zeitschr. für physik. Chemie, *16*, 409 (1895).

[6] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *29*, 111, 1865 (1896).

[7] Vergl. van Dijken, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, *14*, 106—120 (1895).

bestimmt, und zwar entsprechend den von V. Meyer und seinen Mitarbeitern[1] bei der Esterbildung mit Chlorwasserstoff nachgewiesenen Gesetzmässigkeiten.

Auch dieser Satz bildet eine Einschränkung der früher vermutheten allgemeineren Beziehungen, welche nothwendig wurde durch die Erkenntniss, dass die Geschwindigkeit der Verseifung mit Alkalien mit den elektrolytischen Dissociationsconstanten nicht in engem Zusammenhange steht, und dass verschiedene Esterificirungsmethoden auch in verschiedener Weise durch die Constitution des Säuremoleküls beeinflusst werden. Er steht in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen, die seither von V. Meyer,[2] Guerbet,[3] sowie von Gräbe und Leonhardt[4] veröffentlicht wurden.

Nichtsdestoweniger bedarf dieser Satz einer derzeit nicht näher angebbaren Einschränkung, da beim Benzoësäureester die Verseifungsgeschwindigkeit nach Reicher grösser ist als beim Valeriansäureester, während die Esterificirungsgeschwindigkeiten bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nach Petersen sich umgekehrt verhalten.

Besser (aber auch nicht völlig) stimmt der Einfluss des Säureradicals auf die Esterificirungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (nach den Constanten von Petersen) mit seinem Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit mittelst verdünnter Salzsäure (nach den von Löwenherz[5] angegebenen Constanten) überein. Hiedurch ist die (ebenfalls beschränkte) Anwendbarkeit des vierten Satzes auf die Esterbildung aus Säure und Alkohol und die Verseifung im Allgemeinen (nicht bloss mit Alkalien) angedeutet.

Bekanntlich besteht auch zwischen den Geschwindigkeiten der Esterbildung aus Säure und Alkohol allein und der Esterverseifung mit Wasser unter (für dieselbe Säure) genau

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *27*, 510, 1580, 3146 (1894); *28*, 182, 1254, 1270, 2773, 2776, 3197 (1895); *29*, 831, 839, 1397, 1625, 2569 (1896).

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1262, 3200 (1895).

[3] Ann. de chim. et de phys. (7), *4*, 314 (1895).

[4] Liebig's Ann. der Chemie, *290*, 228 (1896).

[5] Zeitschr. für physik. Chemie, *15*, 396 (1894).

vergleichbaren Versuchsbedingungen bei verschiedenen Säuren keine strenge Proportionalität, da die Gleichgewichtscoëfficienten (beziehungsweise die Grenzwerthe der Esterbildung nach Berthelot und Menschutkin) von der Natur der Säure nicht unabhängig sind.[1]

Der Einfluss der Constitution des Säuremoleküls (insbesondere der *o*-Substitution bei aromatischen Säuren) wurde von V. Meyer[2] als hindernder Einfluss der Raumerfüllung benachbarter Gruppen aufgefasst; ich habe mich dieser Auffassung angeschlossen,[3] da die durch die Atomvolumina gemessene Raumerfüllung substituirender Gruppen mit ihrem Einfluss auf die Esterbildung mittelst Chlorwasserstoff parallel zu gehen schien. V. Meyer[4] hat dann einen Parallelismus zwischen Atomgewicht und Einfluss auf die Esterbildung hervorgehoben.[5] Aus dem reichen seither veröffentlichten Beobachtungsmaterial V. Meyer's ergibt sich, dass weder die Atomvolumina, noch die Atomgewichte der benachbarten Gruppen mit ihrem Einfluss auf die Esterbildung parallel gehen.[6] Chlor (Volum 22·8 nach Kopp, 13·2 nach J. Traube[7]) wirkt zweifellos stärker hemmend als Methyl (Volum nach Kopp 27·5, nach Traube 19·2), wie ins-

[1] Die Abhängigkeit des Gleichgewichtscoëfficienten von anderen Versuchsbedingungen wird durch eine Beobachtung von Knoblauch (Zeitschr. für physik. Chemie, *22*, 274 [1897]) beleuchtet.

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *27*, 1586 (1894).

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 138 (1895).

[4] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1260 (1895).

[5] Bezüglich der Frage, ob die Atomgewichte als Mass für die Raumerfüllung dienen können, vergl. V. Meyer (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1261 (1895) und *29*, 843 [1896]); Wegscheider (ebendort *28*, 1471 [1895]). Das Verhalten der *oo*-Fluornitrobenzoësäure bei der Esterificirung kann nur dann als Beweis für die Brauchbarkeit der Atomgewichte als Mass für die Raumerfüllung betrachtet werden, wenn man von vorneherein als feststehend betrachtet, dass der Einfluss benachbarter Gruppen auf die Esterbildung entweder auf ihrem chemischen Charakter oder auf ihrer Raumerfüllung beruhen muss. Ein von der Raumerfüllung verschiedener Einfluss der Masse ist jedoch keineswegs undenkbar.

[6] Vergl. auch Auwers und Orton, Zeitschr. für physik. Chemie, *21*, 376 (1896).

[7] Liebig's Ann. der Chemie, *290*, 119 (1896).

besondere aus dem Verhalten der *s*-Trichlorbenzoësäure und Mesitylencarbonsäure in der Hitze[1] hervorgeht; auch Hydroxyl (Volum nach Kopp 13·3, nach Traube 5·4) scheint stärker hemmend zu wirken als Methyl (vergl. Thymotinsäure und Mesitylencarbonsäure[2]). Beides spricht für die Benützung der Atomgewichte und gegen die der Atomvolumina.

Dagegen spricht ein Vergleich der hemmenden Wirkung von Brom, Methyl und der Nitrogruppe bei der Esterificirung der *o*-Nitrobenzoësäure, *o*-Brombenzoësäure und *o*-Toluylsäure in Zimmertemperatur mittelst Chlorwasserstoff entschieden gegen die Benützung der Atomgewichte; mit der Berücksichtigung der Atomvolumina ist er immerhin eher verträglich, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Orthosubstituent	Br	CH_3	NO_2
Volum nach Kopp	27·8	27·5	33
» » Traube	13·2	19·2	20
Gewicht	80	15	46
Gebildete Estermenge in 5 Stunden bei 20° nach V. Meyer[3]	30·5%	26%	8·3%
Geschwindigkeitsconstante der Äthylesterbildung bei 25° nach H. Goldschmidt[4]	0·0203	0·0111	0·0028

Die Nitrogruppe wirkt viel stärker hemmend als Brom, wie nach dem Volum, aber nicht nach dem Gewicht zu erwarten ist. Die Reihenfolge der hemmenden Wirkung $NO_2 > CH_3 > Br$ entspricht der Reihenfolge der Volumina nach Traube und ist auch mit den Kopp'schen Volumzahlen eher verträglich als mit den Gewichten.

Die Reihenfolge der hemmenden Wirkung wechselt übrigens auch bei der Esterbildung. Di-*o*-substituirte Benzoësäuren in der Hitze ergeben $Br > CH_3$. Die Verhältnisse liegen also nicht so einfach, um als entscheidender Beweis für den Einfluss des Atomgewichtes oder Atomvolums dienen zu können.

Bei aus mehreren Atomen bestehenden Substituenten (die einfachsten nicht ausgenommen) bleibt es übrigens immer eine

[1] V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1259 (1895).

[2] L. c.

[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1265 (1895).

[4] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3224 (1895).

offene Frage, ob ihr ganzes Volum, beziehungsweise ihre ganze Masse in Rechnung gezogen werden darf.[1]

Beispielsweise ist der hemmende Einflüss der Carboxylgruppe wahrscheinlich kleiner als der des Chlors, obgleich sowohl ihr Gewicht, als auch ihr nach Kopp oder Traube berechnetes Volum grösser ist als das des Chlors. Tetrachlorphtalsäure gibt mit Chlorwasserstoff und Alkohol in der Wärme etwas Neutralester[2] neben viel Estersäure. Nun lässt sich zwar die Bildung der Estersäure durch intermediäre Anhydridbildung erklären.[3] Die Estersäure aber sollte durch Chlorwasserstoff und Alkohol nicht weiter esterificirt werden, wenn Carboxyl (und daher auch alkylirtes Carboxyl) stärker hemmend wirkt als Chlor. Denn in Orthostellung zum freien Carboxyl befinden sich dann alkylirtes Carboxyl und Chlor; Säuren mit Chlor in beiden Orthostellungen zum Carboxyl, z. B. *s*-Trichlorbenzoësäure[4] werden auch in der Wärme nicht merkbar esterificirt.

Die vorliegenden Beobachtungen über den hemmenden Einfluss einatomiger Substituenten lassen aber eine Entscheidung, ob derselbe ihrem Volum oder ihrem Gewichte vergleichbar ist, nicht zu.

Bei dieser Sachlage kann es nicht als bewiesen gelten, dass die in Rede stehenden Einflüsse der Natur des Säuremoleküls überhaupt mit der Raumerfüllung der dem Carboxyl benachbarten Gruppen in Zusammenhang stehen, wenn man es auch immerhin als wahrscheinlich betrachten mag.

Auch die interessanten Ausführungen von J. Traube[5] sind für die sterische Natur der Erscheinung nicht völlig

---

[1] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 138; Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1472 (1895); V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1261 (1895) und *29*, 844 (1896); Hjelt, ebendort *29*, 1867 (1896).

[2] V. Meyer und Sudborough, Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., *27*, 3149 (1894).

[3] Van Loon und V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *29*, 840 Anm. (1896).

[4] V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1259 (1895).

[5] Liebig's Ann. der Chemie, *290*, 58 (1896).

beweisend, da es Fälle gibt (z. B. *o*- und *m*-Nitrobenzoësäure), wo das mit Chlorwasserstoff schwerer esterificirbare Isomere[1] wahrscheinlich nicht das kleinere Volum hat.[2]

5. Die gleichartige Beeinflussung des Verlaufes der Esterbildung aus Säure und Alkohol mittelst Chlorwasserstoff und der Verseifung der Ester mittelst Alkalien kann durch die Annahme erklärt werden, dass bei diesen Reactionen eine intermediäre Anlagerung an die Carbonylgruppe des Carboxyls stattfindet, wie dies schon früher von Henry[3] für die Esterbildung mittelst Chlorwasserstoff angenommen worden war.

Die gleiche Auffassung hat auch Angeli[4] ausgesprochen. Sie lässt bei allen ähnlichen Anlagerungsreactionen[5] eine gleichartige Beeinflussung durch benachbarte Gruppen, insbesondere auch eine Erschwerung durch Orthosubstitution erwarten, was mit der Erfahrung in Übereinstimmung steht, und macht es verständlich, dass anders geartete Reactionen (z. B. die Einführung von Acetylgruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe[6]) sich ganz anders verhalten. Sie ist keineswegs als Erklärung des Einflusses starker Säuren auf die Esterbildung aufzufassen, sondern kann vielmehr, wenn nöthig, auf die Reaction zwischen Säure und Alkohol allein ausgedehnt werden und wird daher durch die Bemerkungen von H. Goldschmidt[7] nicht hinfällig gemacht.

---

[1] V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1265 (1895); H. Goldschmidt, ebendort *28*, 3224 (1895).

[2] Traube, l. c. S. 61.

[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *10*, 2041 (1877) und Ann. de la soc. scientif. de Bruxelles (1878).

[4] Rendic. della R. Acc. dei Lincei, Classe di scienze fis. etc. V, 1. Sem., 84 (1896); vergl. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1470, 1474, 2535 (1895), *29*, 2301 (1896).

[5] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 139, 148 (1895); Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1474 (1895); V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 1267, 1798 (1895); Angeli, l. c.

[6] Baum und V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3212 (1895); V. Meyer, ebendort *29*, 1413 (1896); V. Meyer und Pavia, ebendort *29*, 2564 (1896).

[7] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *29*, 2214 (1896).

Die Beobachtung von Muhr,[1] dass die Spaltung von β-Benzoylpropionsäuren mittelst Salzsäure in Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure durch in Orthostellung zum Bernsteinsäurerest befindliche Alkyle ermöglicht, beziehungsweise beschleunigt wird, steht mit dem fünften Satz nicht in Widerspruch.[2] Nichts nöthigt, bei dieser Reaction eine intermediäre Anlagerung an das Carbonyl anzunehmen. Damit vergleichbare Lösungen von Kohlenstoffbindungen kommen auch bei Körpern vor, die kein Carbonyl enthalten; hieher gehört die Abspaltung von Seitenketten aus aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Aluminiumchlorid und die Umlagerung, beziehungsweise Methylabspaltung beim Tetra- und Pentamethylbenzol mit Vitriolöl.[3] Bei diesen Reactionen ist es unmöglich, intermediäre Anlagerungen anzunehmen, welche der Anlagerung an die Carbonylgruppe analog wären.

Eher wird der fünfte Satz durch die Beobachtung von V. Meyer[4] erschüttert, dass die Schwierigkeit der Esterbildung mittelst Chlorwasserstoff und der Verseifung der Nitrile nicht immer parallel gehen. Da aber nicht einmal der Einfluss der substituirenden Gruppen bei der Esterbildung mittelst Chlorwasserstoff in allen Fällen völlig übereinstimmend zu wirken scheint,[5] kann überhaupt nur eine angenäherte Übereinstimmung des constitutiven Einflusses auf ähnliche Reactionen erwartet werden. Daher ist eine vereinzelte Abweichung noch nicht genügend, den fünften Satz zu widerlegen, selbst nicht in seiner Ausdehnung auf die Nitrilverseifung und andere Reactionen, die als Anlagerungen aufgefasst werden können.

Es sei noch bemerkt, dass ich den Satz: »Anlagerungsreactionen unterliegen der sogenannten sterischen Hinderung«, nicht als umkehrbar betrachte, derart, dass alle Reactionen,[6]

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3215 (1895).

[2] Vergl. Bredig, Zeitschr. für physik. Chemie, *21*, 157 (1896).

[3] Beilstein's Handbuch der organ. Chemie, 3. Aufl., II, 20, 21.

[4] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3199 (1895).

[5] Vergl. die früheren Bemerkungen über die hemmende Wirkung von Brom und Methyl.

[6] Zusammenstellungen solcher Reactionen siehe bei V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, II, 545 (Leipzig 1896) und Paal, Journal für prakt. Chemie, (2), *54*, 258 (1896).

bei denen solche Hinderungen beobachtet wurden, als Anlagerungsreactionen betrachtet werden müssten.

Die Sätze 1.—4. gestatten selbstverständlich, zur Darstellung saurer Ester von bestimmter Constitution geeignete Methoden auszuwählen.[1] In Fällen, wo die Carboxyle nicht genügend verschieden sind, besteht allerdings, wie ich bereits hervorgehoben habe,[2] die Möglichkeit, dass neben dem zu erwartenden Hauptproduct ein isomeres in erheblicher Menge entsteht. Bei der Verwendung der Esterbildung aus sauren Salzen (soweit sie überhaupt experimentell genügend glatt durchführbar ist) sind die Anschauungen von Ostwald[3] über die Erschwerung der Ionenbildung durch die Nähe anderer saurer Gruppen entsprechend zu berücksichtigen. Andere Schwierigkeiten können sich aus der nebenhergehenden Verseifung der primär gebildeten Ester oder aus zu leicht eintretender Anhydridbildung (insbesondere bei der Esterificirung mit Salzsäure) ergeben.[4] Auf stickstoffhaltige Säuren können die Sätze 2. und vielleicht auch 1. nicht unverändert angewendet werden, wie bei der Besprechung des zweiten Satzes bereits erwähnt wurde.

Nach den im Vorhergehenden zusammengefassten Ergebnissen lassen sich die bisher untersuchten Esterificirungsmethoden vorläufig in zwei Classen sondern.[5] Bei den Methoden

---

[1] U. a. wäre bei der von Gräbe und Leonhardt (Liebig's Ann. der Chemie, *290*, 226 [1896]) untersuchten Einwirkung von Jodmethyl auf das Monokaliumsalz der Hemimellithsäure nicht die Bildung des von diesen Forschern angestrebten Monoesters $C_6H_3(COOCH_3)(COOH)(COOH)$ (1 : 2 : 3), sondern die des Esters $C_6H_3(COOH)(COOCH_3)(COOH)$ (1 : 2 : 3) zu erwarten, wenn überhaupt Reaction einträte.

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895).

[3] Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 801—804.

[4] Vergl. Rint, Monatshefte für Chemie, *18*, 234 (1897).

[5] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 148; Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3127 (1895). Für stickstoffhaltige Säuren werden die folgenden Betrachtungen entsprechend dem früher erwähnten theilweise abzuändern sein.

der einen Art (Esterbildung aus Salzen und Jodalkylen, sowie aus Säureanhydriden und Alkoholen) zeigt sich ein Zusammenhang mit der Stärke der Carboxyle, beziehungsweise den Affinitätsconstanten, bei denen der anderen Art (Esterbildung aus Säuren und Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff) ein Zusammenhang entsprechend den V. Meyer'schen Regeln.

Dementsprechend erhält man aus unsymmetrischen Dicarbonsäuren bei den erwähnten Methoden der ersten Art Estersäuren, in denen das stärkere Carboxyl esterificirt ist, bei Methoden der zweiten Art dagegen nicht immer, und zwar dann nicht, wenn (wie bei der Hemipinsäure) das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei welchem die »sterischen Hinderungen« stärker wirksam sind. Auch ist bei Säuren von der Beschaffenheit der Hemipinsäure die nach den erwähnten Methoden der ersten Art erhaltene Estersäure mit der durch Verseifung des Neutralesters entstehenden identisch, während die mit Chlorwasserstoff und Alkohol erhältliche Estersäure in allen Fällen von der durch Verseifung erhaltenen verschieden ist. Ferner zeigt sich bei Methoden der ersten Art kein auffälliges Verhalten jener Säuren, beziehungsweise sauren Gruppen, die nach der V. Meyer'schen Regel mit Chlorwasserstoff und Alkohol sehr schwer verestert werden.

Im Folgenden sollen einige Versuche mitgetheilt werden, welche die Zugehörigkeit der Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure zu einer der beiden Classen entscheiden sollten und welche, wie ich bereits vor längerer Zeit[1] angegeben habe, ihre Gleichartigkeit mit der Esterbildung durch Chlorwasserstoff ergeben haben.

Esterificirung der Hemipinsäure mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure.

5 *g* bei 100° getrocknete reine Hemipinsäure wurden mit 25 cm^3 Methylalkohol und $1^3/_4$ cm^3 concentrirter Schwefelsäure übergossen und drei Viertelstunden am Wasserbade gekocht. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser

[1] Vorläufige Mittheilungen, Monatshefte für Chemie, *16*, 142 (1895) und Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3127 (1895).

verdünnt und ziemlich erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit verdünnter Kalilauge und Äther geschüttelt. In den Äther ging unreiner Neutralester, der beim Verdunsten des Äthers als Syrup zurückblieb und aus Weingeist in Nadeln vom Schmelzpunkt 56—65° krystallisirte. Beim Verseifen wurde daraus Hemipinsäure erhalten.

Die kalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Der durch Salzsäure erzeugte Niederschlag bestand fast ausschliesslich aus β-Hemipinmethylestersäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und aus Äther bei 134—136° schmolz, mit Eisenchlorid keine Reaction gab und beim Verseifen reine Hemipinsäure lieferte.

Die durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Substanz hinterblieb beim Verdunsten als Syrup und krystallisirte nur langsam im Vacuum. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Auskochen mit Benzol wurden daraus Hemipinsäure und β-Hemipinmethylestersäure erhalten. Die letzte aus Wasser erhaltene Fraction gab mit Eisenchlorid eine violblaue Färbung neben der Trübung; es war also spurenweise Methyl aus dem einen Methoxyl der Hemipinsäure abgespalten worden. Wiederholte Prüfungen der unreineren Fractionen auf Schwefel (mit Natrium und Nitroprussidnatrium) gaben stets ein negatives Resultat.

Ausbeute: 2·21 *g* β-Estersäure, 0·06 *g* Neutralester, 1·8 *g* Hemipinsäure, 0·76 *g* niedrigschmelzende Gemische, welche jedenfalls Hemipinsäure und β-Hemipinmethylestersäure enthielten; ob sie auch α-Estersäure enthielten, lasse ich dahingestellt.

Geradeso wie die Esterificirung mit Chlorwasserstoff liefert also auch die Esterificirung mit Schwefelsäure aus Hemipinsäure β-Estersäuren. Sie dürfte nach Ausprobirung der günstigsten Bedingungen auch als Darstellungsmethode für β-Estersäuren empfehlenswerth sein.

Esterificirung der *s*-Tribrombenzoësäure mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure.

Um die Gleichartigkeit des Verlaufes der Esterbildung mittelst Chlorwasserstoff und Schwefelsäure weiter zu erhärten,

musste noch gezeigt werden, dass auch nach V. Meyer nicht esterificirbare Säuren sich bei Anwendung von Schwefelsäure ebenso verhalten.

Dass die Einwirkung von Alkoholen und Schwefelsäure auch bei aromatischen Säuren im Allgemeinen leicht und in guter Ausbeute Ester liefert, ist bekannt. Beispielsweise sind nach dieser Methode die *m*-Chlorbenzoësäure,[1] die *α*-Oxyuvitinsäure (COOH : COOH : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5),[2] die 1-Naphtol-2-Carbonsäure,[3] die *m*-Oxyuvitinsäure (COOH : COOH : OH : : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 6),[4] die *m*-Chlor-, *m*-Brom-, *m*-Jod-, *m*-Dibrom- und *m*-Dijod-*p*-Oxybenzoësäure[5] in ihre Neutralester übergeführt worden, ebenso eine Anzahl aromatischer Säuren durch E. Fischer und Speier.[6]

Das Versagen der Esterbildung mittelst Alkohol und Schwefelsäure bei diorthosubstituirten aromatischen Säuren ist ebenfalls bereits beobachtet worden, und zwar von Küster und Stallberg[7] an der *i*-Durylsäure. Ferner sei der Mittheilung von Goldschmiedt und Kirpal[8] über eine hieher gehörige Beobachtung an einem Pyridinderivat (der Papaverin-*γ*-Methylestersäure) gedacht.

Ich habe vor längerer Zeit die *s*-Tribrombenzoësäure geprüft, welche, wie zu erwarten, nicht esterificirt wurde. Die Einzelheiten des bereits in den vorläufigen Mittheilungen erwähnten Versuches waren folgende.

2 *g* reine *s*-Tribrombenzoësäure wurden mit 25 cm^3 Methylalkohol und $1^3/_4$ cm^3 concentrirter Schwefelsäure $4^1/_4$ Stunden am Wasserbade erwärmt, dann 20 Stunden stehen gelassen. Die Lösung gab beim Fällen mit Wasser 1·75 *g* völlig reine

[1] Limpricht und von Uslar, Ann. der Chemie und Pharm., *102*, 262 (1857).

[2] Böttinger, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *13*, 2345 (1880).

[3] Schmitt und Burkart, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *20*, 2700 (1887).

[4] Meister, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *26*, 354 (1893).

[5] Auwers und Reis, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *29*, 2359 (1896); Auwers, ebendort *30*, 1474, 1475 (1897).

[6] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3253 (1895).

[7] Liebig's Ann. der Chemie, *278*, 218 (1894).

[8] Monatshefte für Chemie, *17*, 496 (1896).

s-Tribrombenzoësäure vom Schmelzpunkt $188^1/_2$—189°.[1] Die Mutterlauge gab beim Ausäthern noch 0·22 *g* Säure, die bei 171—178° schmolz und daher jedenfalls keine erheblichen Mengen Ester enthalten konnte.

Zur Theorie der Esterbildung mittelst Schwefelsäure und Alkohol.

Da die Esterbildung aus Säuren und Alkoholen bei Gegenwart von Schwefelsäure der Esterbildung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff völlig analog ist, kann auch bei ihr eine intermediäre Anlagerung (am wahrscheinlichsten von Alkohol) an die Carbonylgruppe angenommen werden; diese Annahme ist neben anderen schon vor längerer Zeit von Henry[2] discutirt worden. Die von Henry ebenfalls in Erwägung gezogene intermediäre Bildung eines gemischten Anhydrids $X—CO—SO_4H$ ist analog der Friedel'schen Annahme der intermediären Bildung von Säurechloriden bei der Esterificirung mittelst Chlorwasserstoff und ebensowenig wahrscheinlich wie diese.[3] Die u. A. von Markownikoff[4] und Henry[5] gemachte Annahme, dass die Wirkung der Schwefelsäure auf intermediärer Bildung von Alkylschwefelsäuren beruhe, entspricht der Annahme einer intermediären Bildung von Alkylchlorid bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff. Letztere ist von Friedel,[6] Sapper[7] und Tafel[8] widerlegt worden. Die Bildung von β-Estersäuren aus Hemipinsäure mit Alkoholen und Schwefelsäure spricht ebenfalls gegen die Markownikoff-Henry'sche Annahme.[9] Dass methylschwefelsaures Kali unter Bedingungen, bei denen Schwefelsäure und Alkohol weitgehende Veresterung bewirken, mit Hemipinsäure kaum reagirt, geht aus dem

---

1 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 218 (1897).

2 Sur l'étherification des acides organiques en général, p. 24 (Sonderabdruck aus Ann. de la Soc. scient. de Bruxelles, 1878).

3 Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 136 (1895).

4 Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1176 (1873).

5 L. c. S. 23.

6 Zeitschr. für Chemie, *12*, 488 (1869).

7 Liebig's Ann. der Chemie, *211*, 209 (1882).

8 Zeitschr. für physikal. Chemie, *19*, 592 (1896).

9 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 142 (1895).

folgenden Versuch hervor, der allerdings die Möglichkeit offen lässt, dass die Reaction durch Schwefelsäurezusatz beschleunigt werden könnte.

Einwirkung von methylschwefelsaurem Kali und Methylalkohol auf Hemipinsäure.

Je 4 *g* wasserfreie Hemipinsäure und methylschwefelsaures Kali wurden mit 10 cm^3 Methylalkohol drei Viertelstunden am Wasserbade erhitzt, dann die saure Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen, mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Der Äther nahm fast nichts auf.

Dann wurde wieder angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der Ätherrückstand (von dem ein Theil verloren ging) wog 3·14 *g* und liess beim Auskochen mit Benzol 2·88 *g* Hemipinsäure ungelöst. Die benzolische Lösung gab 0·21 *g* Rückstand, der noch Hemipinsäure enthielt. Daneben scheint er etwas α- und β-Hemipinmethylestersäure enthalten zu haben, deren Trennung nicht gelang.

Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf Säuren im status nascendi.

Wenn ein Einfluss des status nascendi auf die Reaction überhaupt existirte, so könnte er nur unmittelbar beim Vermischen zur Geltung kommen, da nach eingetretener Umsetzung des Salzes mit der Schwefelsäure das unter Anwendung eines Salzes bereitete Gemisch sich von dem mit freier Säure bereiteten nur durch die Anwesenheit einer geringen Menge des anorganischen Sulfats, beziehungsweise durch die von demselben hervorgerufenen geringen Dissociationsänderungen unterscheidet.[1] Bei den folgenden Versuchen wurde daher das Gemisch nach wenigen Minuten in Wasser eingetragen, um die Reaction zu unterbrechen. Es trat unter diesen Umständen keine erhebliche Esterificirung ein; ein Einfluss des status nascendi ist also, wie zu erwarten, nicht nachweisbar.

[1] Die Bemerkung von Seelig (Organische Reactionen und Reagentien, Stuttgart 1892, S. 255), dass bei der Anwendung der Salze weniger Wasser entstehe, ist irrthümlich.



Hemipinsäure. 3 *g* Säure von unbekanntem Wassergehalte wurden in das saure Kalisalz übergeführt. Das gepulverte und bei 100° getrocknete Salz wurde in 15 cm^3 Methylalkohol eingetragen und dann tropfenweise, aber rasch 2 cm^3 concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Hierauf wurde 2 Minuten umgerührt, dann das Ganze in viel Wasser gegossen, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Nun wurde ziemlich erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Die letzten Ätherauszüge enthielten reine Hemipinsäure.

Die ersten Ätherauszüge wurden zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der sehr geringe Ätherrückstand (höchstens 0·01 *g*) schmolz bei 60—80° und enthielt vielleicht Neutralester.

Die kalische Lösung wurde angesäuert und ziemlich erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Der wesentlich aus Hemipinsäure bestehende Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Die Benzollösung gab einen syrupösen Rückstand (0·1 *g*), der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Die Menge der rückgewonnenen Hemipinsäure betrug in wasserfreiem Zustande 2·62 *g*.

s-Tribrombenzoësäure. Das aus 2·26 *g* Säure bereitete Kalisalz wurde in ein Gemisch von 20 cm^3 Methylalkohol und 3 cm^3 concentrirter Schwefelsäure eingetragen, 5 Minuten geschüttelt, dann in Wasser eingegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther gab dann nur einen sehr geringen Rückstand, der zur Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichend war. Die kalische Lösung gab beim Ansäuern unveränderte *s*-Tribrombenzoësäure. Es war also unter diesen Umständen keine bemerkbare Esterificirung eingetreten.

Die folgenden Versuche bezweckten, zu erfahren, ob die starken Säuren lediglich die Reaction zwischen Säure und Alkohol katalytisch beschleunigen oder ob sie den Charakter der Reaction verändern, insbesondere auch, ob die Schwefelsäure bei der Esterbildung als wasserentziehendes Mittel wirken

kann.[1] Eine erhebliche wasserentziehende Wirkung kann natürlich nur bei Anwendung von viel Schwefelsäure in Betracht kommen. Dass die beschleunigende Wirkung geringer Mengen von Schwefelsäure nicht auf Wasserentziehung beruhen kann, lässt sich wohl kaum anschaulicher machen als durch den von Markownikoff[2] mitgetheilten Versuch, bei dem mittelst 10 *g* Schwefelsäure 232 *g* Essigester erhalten wurden.

Esterificirung der Hemipinsäure mit Methylalkohol und viel Schwefelsäure.

4·68 *g* reine, bei 100° getrocknete Hemipinsäure wurden in das frisch bereitete Gemisch von 25 cm^3 Methylalkohol und 25 cm^3 concentrirter Schwefelsäure eingetragen, eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, $1^1/_4$ Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen.

Das Auskrystallisirende wurde durch Verreiben mit verdünnter Kalilauge von sauren Substanzen befreit und bestand dann aus neutralem Hemipinsäuremethylester. Er schmolz ohne weitere Reinigung bei 53—56°, war schwefelfrei und lieferte beim Verseifen reine Hemipinsäure.

Das Filtrat wurde ziemlich erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und der syrupöse Ätherrückstand mit verdünnter Kalilauge und Äther geschüttelt. In den Äther ging noch etwas Neutralester (Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 50—55°, schwefelfrei, zu Hemipinsäure verseifbar).

Die beiden kalischen Lösungen wurden vereinigt und mit Salzsäure angesäuert; es fiel wesentlich α-Hemipinmethylestersäure aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen im Vacuum bei $119^1/_2$—120° schmolz und die Eisenreaction der α-Hemipinestersäuren gab. Als Verunreinigung war in der Fällung etwas Hemipinsäure und in geringer Menge eine Substanz mit missfärbiger Eisenreaction enthalten.

[1] Die auch in neueren Büchern vorkommende Auffassung, dass die Säuren, indem sie das bei der Reaction entstehende Wasser binden, seine verseifende Wirkung unschädlich machen, ist unberechtigt, da die Verseifung bei Gegenwart von Säuren rascher verläuft als mit Wasser allein.

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1177 (1873).

Dem Filtrat von der Salzsäurefällung wurde die organische Substanz durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen. Der syrupöse Ätherrückstand lieferte beim Umkrystallisiren aus Benzol etwas unreine β-Hemipinmethylestersäure (Schmelzpunkt 133—135°, mit Eisenchlorid keine Trübung, wohl aber eine schwache Violettfärbung gebend) und niedrigschmelzende Gemische, welche mit Eisenchlorid eine missfärbige Reaction gaben. Nach dem Aufstreichen auf eine Thonplatte und Befeuchten mit Wasser gaben sie die Eisenreaction der Hemipinsäure rein. Die Prüfung auf Schwefel ergab ein negatives Resultat.

Ausbeute: 4·23 *g* Neutralester, 0·16 *g* α-Estersäure (wasserfrei), 0·06 *g* β-Estersäure, 0·62 *g* Mischfractionen (wahrscheinlich überwiegend aus den beiden Estersäuren, zum kleineren Theil aus Hemipinsäure bestehend).

Unter den Bedingungen dieses Versuches wird also ganz überwiegend Neutralester gebildet. Zu seiner Darstellung ist daher die Anwendung von viel Schwefelsäure empfehlenswerther als die von Chlorwasserstoff.[1]

Dieser Versuch könnte in Verbindung mit dem früher mitgetheilten, bei dem weniger Schwefelsäure zur Anwendung kam, so gedeutet werden, dass der qualitative Verlauf der Esterificirung mit Schwefelsäure und Alkohol unabhängig von der Schwefelsäuremenge derselbe sei wie bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff.[2] Als erstes Reactionsproduct könnte β-Estersäure angenommen werden; bei energischerer Einwirkung, die hier durch Vermehrung der Schwefelsäuremenge erzielt wurde, bildet sich aus der β-Estersäure Neutralester. Letzterer wird zum Theil zu α-Estersäure verseift. Dass alkoholische Schwefelsäure diese Verseifung ebenso bewirkt wie alkoholische Salzsäure, geht aus einem im Folgenden mitgetheilten Versuche hervor.

Die ziemlich glatte Bildung des Neutralesters (welche mit Chlorwasserstoff nicht erzielt wurde) liess jedoch eine andere Auffassung als wahrscheinlicher erscheinen, nämlich die, dass

---

1 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 86 (1895).

2 Wegscheider, ebendort S. 90.



sich bei Anwendung von viel Schwefelsäure zuerst Hemipinsäureanhydrid gebildet habe, welches nach meinen früheren Versuchen durch Methylalkohol glatt in α-Hemipinmethylestersäure übergeführt wird. Diese Estersäure, welche das durch Alkohole bei Gegenwart starker Säuren leicht esterificirbare Carboxyl noch frei hat, kann dann leicht in den Neutralester übergehen. In der That konnten bedeutende Mengen Hemipinsäureanhydrid als solches isolirt werden, als Hemipinsäure mit Methylalkohol und viel Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur behandelt wurde.

In das frisch bereitete und etwas (auf 42°) abgekühlte Gemisch von 25 cm^3 absolutem Methylalkohol und 25 cm^3 concentrirter Schwefelsäure wurden 4·7 *g* reine, bei 100° getrocknete Hemipinsäure eingetragen und eine Viertelstunde unter Umrühren stehen gelassen. Die Temperatur sank inzwischen auf 29°; Lösung trat nicht ein. Dann wurde in Wasser gegossen und 15mal ausgeäthert; bei letzterer Operation löste sich Alles auf.

Der Ätherrückstand (4·42 *g*) wurde dreimal mit Benzol ausgekocht. Die erhaltenen Lösungen schieden zuerst eine kleine Menge (0·04 *g*) zum Theil unreine (schwefelhaltige) Hemipinsäure, dann nach theilweisem Abdestilliren lange Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° oder wenig niedriger (bis 164$^1/_2$ bis 166°) aus, welche sich bei der Prüfung mit Natrium und Nitroprussidnatrium als schwefelfrei erwiesen. Bei kurzem Kochen mit Wasser bleiben sie ungelöst; bei längerem Erwärmen gehen sie in Lösung und krystallisiren beim nachfolgenden Erkalten nicht aus. Die Lösung gibt die Reactionen der Hemipinsäure (mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat). Es lag also Hemipinsäureanhydrid vor; im Ganzen wurden 1·79 *g* gewonnen. Die Mutterlaugen gaben nach dem Auskrystallisiren des Anhydrids noch 0·08 *g* Rückstand vom Schmelzpunkt 75—154°, der schwefelfrei war.

Das in Benzol ungelöst Gebliebene wurde aus Äther umkrystallisirt. Dadurch wurden 1·60 *g* reine Hemipinsäure gewonnen, die ersichtlicherweise auch während der Aufarbeitung aus Hemipinsäureanhydrid entstanden sein kann. Aus der Mutterlauge wurden durch Fällung mit Benzol 0·18 *g*

schwefelhaltige Substanz vom Schmelzpunkt 153—155° (im Wesentlichen wohl ebenfalls Hemipinsäure), dann durch Verdunstung 0·05 *g* Hemipinsäure gewonnen.

Ausbeute: 1·79 *g* Hemipinsäureanhydrid, 1·68 *g* Hemipinsäure, 0·19 *g* schwefelhaltige Fractionen (wahrscheinlich ebenfalls hauptsächlich aus Hemipinsäure bestehend), 0·08 *g* schwefelfreie Substanz vom Schmelzpunkt 75—154°.

Unter diesen Umständen hat also wesentlich Anhydridbildung stattgefunden; Ester konnten höchstens in ganz geringer Menge entstanden sein.

Somit ist nachgewiesen, dass bei der Esterificirung der Hemipinsäure mit einem Gemisch gleicher Volume Methylalkohol und Schwefelsäure letztere zum Theil als wasserentziehendes Mittel wirkt und die zuerst eintretende Bildung von Hemipinsäureanhydrid eine ausschlaggebende Rolle spielt. Die Bildung des Neutralesters ist daher in der bereits erwähnten Weise aufzufassen, beziehungsweise die in kleiner Menge isolirte α-Hemipinmethylestersäure als Zwischenproduct anzusehen. Die in noch kleinerer Menge entstandene β-Estersäure kann, wie sich aus dem folgenden Versuch ergibt, nicht als Verseifungsproduct des Neutralesters betrachtet werden; vielmehr ist anzunehmen, dass sie aus nicht anhydrisirter Hemipinsäure geradeso wie bei der Esterificirung mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure gebildet wurde. Da bei letzterer Reaction, wie früher gezeigt wurde, β-Estersäure als Hauptproduct entsteht, kann bei ihr die intermediäre Bildung von Anhydrid nicht in Betracht kommen.

Es sei noch daran erinnert, dass bei manchen Säuren auch alkoholische Lösungen von Chlorwasserstoff Anhydridbildung bewirken können.[1]

Verseifung des neutralen Hemipinsäuremethylesters durch Schwefelsäure.

2 *g* neutraler Hemipinsäuremethylester wurden in ein Gemisch von 10 cm^3 Methylalkohol und 10 cm^3 concentrirter Schwefelsäure eingetragen und $2^1/_2$ Stunden am Wasserbade

[1] S. Zengelbis, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *27*, 2695 (1894).

erhitzt. Die Lösung wurde dann abgekühlt, in Wasser gegossen, die trübe Flüssigkeit erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und der Äther mit dreiprocentiger Kalilauge geschüttelt. Der Äther hinterliess dann Neutralester vom Schmelzpunkt 56—59°.

Die kalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und der syrupöse Ätherrückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung alkoholischer Lösungen mit Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Man erhielt so α-Hemipinmethylestersäure, die nach neuerlichem Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser bei 95—97°, nach dem Trocknen im Vacuum bei $119^1/_2$—120° schmolz und die Eisenreaction der α-Hemipinmethylestersäuren gab, ferner wenig Hemipinsäure und Fractionen, die Methylnorhemipinsäure neben Hemipinsäure enthielten, da sie mit Eisenchlorid starke Blaufärbung und Trübung, mit Bleiacetat einen im Überschuss unlöslichen Niederschlag gaben.

Ausbeute: 1·47 *g* Neutralester, 0·17 *g* wasserhaltige α-Estersäure.

Das Ergebniss ist ganz analog dem der Verseifung durch Chlorwasserstoff.[1]

Esterificirung der *s*-Tribrombenzoësäure mit Methylalkohol und viel Schwefelsäure.

2 *g* reine *s*-Tribrombenzoësäure wurden in das Gemisch von 20 cm^3 Methylalkohol und 20 cm^3 concentrirter Schwefelsäure eingetragen, 4 Stunden am Wasserbade erhitzt, $13^1/_2$ Stunden stehen gelassen, endlich in viel Wasser gegossen.

Die entstandene Ausscheidung wurde durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge in Ester und nicht ganz reine *s*-Tribrombenzoësäure (Schmelzpunkt 182—188°) zerlegt.

Das Filtrat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther enthielt dann noch eine kleine Menge Ester, die kalische Lösung nicht esterificirte Tribrombenzoësäure (Schmelzpunkt 180—183°).

Ausbeute: 0·25 *g* Ester, 1·56 *g* Säure, welch' letztere durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden konnte.

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 92 (1895).

Der Ester wurde mit Wasserdampf destillirt und schmolz dann bei 61—64°, war aber noch nicht rein. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gab er *s*-Tribrombenzoësäure, die roh bei 178—184°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 185—187½° schmolz.

Bei fünfstündigem Einleiten von Chlorwasserstoff in die kochende methylalkoholische Lösung der *s*-Tribrombenzoësäure tritt nach V. Meyer keine Esterificirung ein. Bei meinem Versuche wurden dagegen mindestens 12% verestert. Ob dieser Unterschied lediglich auf der längeren Dauer des Versuches, ferner auf der Anwendung einer höheren Temperatur und grösserer Concentration der Wasserstoffionen beruht, oder ob hier ein nicht katalytischer, sondern wasserentziehender Einfluss der Schwefelsäure mitspielt, der die directe Bildung von Ester aus Alkohol und Säure ohne intermediäre Anlagerungsreaction bewirkt, lasse ich dahingestellt.

Esterbildung aus Hemipinsäure und Methylalkohol allein.

Dass Hemipinsäure bei zweistündigem Kochen mit Methylalkohol nicht verändert wird, habe ich bereits früher[1] angegeben. Dagegen tritt bei 100° Reaction ein.

5·55 *g* bei 100° getrocknete Hemipinsäure und 40 cm^3 über Kalk entwässerter Methylalkohol wurden im aufrechtstehenden Einschmelzrohr 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr enthielt dann am Boden einen Krystallkuchen, darüber eine deutlich geschichtete (unten sehr concentrirte, oben dünnflüssige) Lösung. Es wurde daher umgeschüttelt und neuerdings 2 Stunden auf 100° erhitzt. Jetzt war fast völlige Lösung eingetreten; die Lösung am Boden war wieder concentrirter als die überstehende. Nun wurde die Röhre geöffnet, durch Erwärmen Alles in Lösung gebracht, stark eingedampft und mit Wasser versetzt. Dabei entstand eine aus Hemipinsäure und α-Hemipinmethylestersäure bestehende Krystallisation. Durch Eindampfen des Filtrats wurde zuerst nochmals ein Gemisch, dann reine Hemipinsäure (0·50 *g*), endlich ein mit etwas Syrup durchtränkter Abdampfrückstand (0·89 *g*) mit

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 86 (1895).



missfärbiger Eisenreaction erhalten, der durch Befeuchten mit Wasser auf einer Thonplatte in ziemlich reine Hemipinsäure überging.

Die Mischkrystallisationen wurden mit Benzol ausgekocht; die darin enthaltene Hemipinsäure (1·70 *g*, Schmelzpunkt 160 bis 161°) blieb grösstentheils ungelöst. Die benzolische Lösung schied zuerst ziemlich reine α-Estersäure, dann unter 100° schmelzende Gemische aus.

Die α-Estersäure wurde nochmals aus Benzol umkrystallisirt, wobei wieder etwas Hemipinsäure ungelöst blieb, und dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie schmolz dann vacuumtrocken bei $120^1/_2$—$121^1/_2$° und gab die Eisenreaction der α-Hemipinestersäuren. Mit Bleiacetat gab sie keinen Niederschlag.

Aus den niedrigschmelzenden Fractionen konnte durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Wasser noch etwas α-Estersäure gewonnen werden. Die folgenden Krystallisationen waren theils Gemische, theils Hemipinsäure.

Im Ganzen wurden erhalten 0·99 *g* reine und 0·17 *g* minder reine (Schmelzpunkt 113—115°) α-Hemipinmethylestersäure (wasserfrei), 2·23 *g* reine und 0·89 *g* unreine (missfärbige Eisenreaction) Hemipinsäure, ferner 0·11 *g* vom Schmelzpunkt 93—102° (Eisenreaction der α-Estersäuren, kein Bleiniederschlag) und 0·93 *g* Fractionen mit starkem Bleiniederschlag, die jedenfalls überwiegend aus Hemipinsäure bestanden.

Das Hauptproduct der Reaction ist demnach α-Hemipinmethylestersäure. Die Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäure allein verläuft daher anders als die gleiche Reaction bei Gegenwart von Salzsäure oder wenig Schwefelsäure, da in letzterem Falle β-Estersäuren entstehen.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäure bei 100° kann vielleicht ebenfalls intermediäre Bildung von Anhydrid angenommen werden. Dass aus fester Hemipinsäure bei 100°, wenn auch sehr langsam, Anhydrid gebildet wird, geht aus dem folgenden Versuch hervor. Dass bei Gegenwart von Alkohol viel rascher Anhydrid gebildet wird, ist möglich,

da das Medium auf die Reactionsgeschwindigkeit von grossem Einflusse sein kann.[1] Es seien insbesondere die Beobachtungen von Behr und van Dorp[2] an der Naphtalsäure erwähnt, welche in fester Form bei 100° nur langsam Wasser abgibt, beim Umkrystallisiren aus Alkohol aber in Anhydrid übergeht. Zudem kommt bei dem mitgetheilten Versuche die Rückbildung von Hemipinsäure aus dem Anhydrid und Wasser wahrscheinlich nicht in Betracht, da das Anhydrid durch den Alkohol rasch in α-Estersäure verwandelt wird.

Anhydridbildung aus Hemipinsäure bei 100°.

2·7372 *g* 1 Stunde bei 100° getrockneter Hemipinsäure verloren in einer weiteren halben Stunde bei 100° 0·0001 *g* und konnten daher als krystallwasserfrei betrachtet werden. Diese wasserfreie Hemipinsäure wurde nun dreimal je 7 Stunden im Wassertrockenschrank erhitzt und dabei eine weitere Abnahme des Gewichtes von 0·0017, 0·0014 und 0·0012, zusammen daher 0·0043 *g* oder 0·16% beobachtet. Es waren also etwa 2% der Hemipinsäure zersetzt worden.

Dass das Zersetzungsproduct Hemipinsäureanhydrid war, wurde nachgewiesen, indem die Substanz nunmehr mit 20 cm^3 Benzol 4 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde filtrirt. Das Ungelöste war Hemipinsäure. Das Benzol gab beim Verdampfen einen geringen Rückstand, der bei 148—157° schmolz, in heissem Wasser schwer, in Benzol leicht löslich war und dessen wässerige Lösung die reine Eisenreaction der Hemipinsäure (ohne Blau- oder Rothfärbung) gab. Es lag daher unreines, aber von Methylnorhemipinsäure freies Hemipinsäureanhydrid vor.

Verhalten der *s*-Tribrombenzoësäure gegen Methylalkohol bei 100°.

4·47 *g* reine trockene Säure gaben bei neunstündigem Erhitzen mit 40 cm^3 absolutem Methylalkohol auf 100° im Einschmelzrohre keine merkbare Menge Ester.

[1] Vergl. Menschutkin, Zeitschr. für physikal. Chemie, *1*, 627 (1887) und *6*, 41 (1890), ferner Carrara, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *27*, Rf. 245 (1894).

[2] Liebig's Ann. der Chemie, *172*, 267 (1874).

Über den Einfluss der starken Säuren auf die Esterbildung aus Säure und Alkohol.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen ergeben sich insbesondere zwei von allen Hypothesen unabhängige Thatsachen, welche für die Theorie der Esterbildung in Betracht kommen, nämlich:

1. Bei kurzer Einwirkung eines Gemisches gleicher Volumina Methylalkohol und Schwefelsäure auf Hemipinsäure entsteht Hemipinsäureanhydrid, bei längerer Einwirkung in höherer Temperatur tritt fast völlige Veresterung ein.

Diese Thatsache darf wohl als experimenteller Nachweis der Existenz von Zwischenreactionen bei Esterbildungsreactionen betrachtet werden.

2. Das Einwirkungsproduct von Methylalkohol allein auf Hemipinsäure ist verschieden von dem ersten Einwirkungsproduct des Methylalkohols auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder wenig Schwefelsäure, dagegen identisch mit dem aus Hemipinsäureanhydrid und Methylalkohol entstehenden.

Es liegt also hier ein Fall vor, wo die »directe« Esterbildung (aus Säure und Alkohol allein) und die »indirecte« Esterbildung (bei Gegenwart starker Säuren) jedenfalls nicht bloss durch die Geschwindigkeit, mit der sie verlaufen, verschieden sind, also (insoferne nur die nackte Thatsache in Betracht gezogen wird) ein Widerspruch gegen die Anschauung von H. Goldschmidt,[1] dass zwischen der directen und indirecten Esterbildung kein Unterschied bestehe.

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt[2] beschleunigen starke Säuren (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Pikrinsäure), beziehungsweise deren Wasserstoffionen katalytisch die Esterbildung aus Säure und Alkohol. Goldschmidt nimmt auch bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol allein

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *29*, 2214 (1896).

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *28*, 3218 (1895) und *29*, 2208 (1896).

Autokatalyse durch den dissociirten Antheil der Säure an,[1] da die Reaction sich als eine bimoleculare erwies.[2] Aus dem Stattfinden der Autokatalyse schliesst Goldschmiedt weiter,[3] dass zwischen der directen und indirecten (durch eine stärkere Säure beschleunigten) Esterbildung kein Unterschied bestehe und dass die Annahme von Zwischenreactionen bei letzterer Reaction hinfällig werde.

Dass die Annahme von Zwischenreactionen nicht einzig und allein vom Standpunkte der Esterbildungstheorie zu beurtheilen ist, habe ich schon früher erwähnt. Ferner habe ich die Berechtigung der Annahme von Zwischenreactionen bei der Esterbildung in einem Falle (Einwirkung von Methylalkohol und viel Schwefelsäure auf Hemipinsäure) experimentell gezeigt. Ich trage daher auch kein Bedenken, im Falle der Gleichartigkeit der directen und indirecten Esterbildung bei beiden die gleiche Zwischenreaction (Anlagerung von Alkohol an das Carbonyl) anzunehmen.

Es wäre nämlich voreilig, aus dem Verhalten der Hemipinsäure den Schluss zu ziehen, dass die directe und indirecte Esterbildung im Allgemeinen principiell verschieden sind. Man könnte sich diese Verschiedenheit in folgender Weise vorstellen.

Die directe Esterbildung erfolgt nach der Gleichung

$$X{-}CO\bar{O}+\overset{+}{H}+AOH = XCOOA+H_2O.$$

Diese Reaction wird durch Katalysatoren nicht erheblich beschleunigt, vielleicht aber durch wasserentziehende Mittel befördert. Sie wäre der Esterbildung aus Salzen und Jodalkylen anzureihen und als eine Reaction anzusehen, bei der das stärkere Carboxyl unsymmetrischer zweibasischer Säuren zuerst esterificirt wird.

---

[1] Ebendort *29*, 2210.

[2] Indess hat Donnan (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *29*, 2422 (1896) gezeigt, dass die Giltigkeit der Gleichung für eine bimoleculare Reaction ebensogut durch die Annahme erklärt werden kann, dass entweder nur der nicht dissociirte oder nur der dissociirte Antheil der Säure in Reaction tritt und keine Autokatalyse stattfindet.

[3] L. c. S. 2214.

Die indirecte Esterbildung erfolgt nach der Gleichung

$$XCOOH + AOH = XC(OH)_2(OA) = XCOOA + H_2O.$$

Sie tritt nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln (Katalysatoren) in erheblichem Masse ein.

Gegen eine solche Auffassung sprechen jedoch die Versuche von Menschutkin[1] über die directe Esterbildung. Die von Menschutkin bestimmten »Anfangsgeschwindigkeiten« zeigen keinen Zusammenhang mit den Affinitätsconstanten der Säuren, dagegen lassen sich die von ihm aufgefundenen Gesetze über die Unterschiede zwischen primären, secundären und tertiären Säuren geradeso wie die V. Meyer'sche Regel für die indirecte Esterbildung aromatischer Säuren als Einfluss der Grösse benachbarter Gruppen auffassen.

Es ist daher vorläufig wahrscheinlicher, dass der von der indirecten Esterbildung verschiedene Verlauf der directen Esterificirung bei der Hemipinsäure ein Ausnahmsfall ist, der auf der intermediären Bildung von Hemipinsäureanhydrid beruht, eine Annahme, deren Möglichkeit ich bereits dargelegt habe. Wenn diese Auffassung richtig ist, so muss die directe und indirecte Esterbildung identische Estersäuren liefern bei jenen unsymmetrischen zweibasischen Säuren, welche der Hemipinsäure darin gleichen, dass das stärkere Carboxyl zugleich das nach der V. Meyer'schen Regel schwerer veresterbare ist, die aber kein Anhydrid bilden. Ich beabsichtige diesen Fall zu untersuchen. Auch für die Beantwortung der Frage, inwieweit concentrirte Schwefelsäure bei der Esterbildung als wasserentziehendes Mittel in Betracht kommt, werden solche Säuren Material liefern können.

---

[1] Ann. de chim. et de phys., (5), *23*, 14 (1881).



Über eine allgemein anwendbare Methode der Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen

von

Dr. **Franz Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Die bisher in der Literatur angegebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen lassen sich in directe und indirecte eintheilen.

Die indirecten Arten der Acetylbestimmung, d. i. die Restmethode von Liebermann[1] und die Additionsmethode von Goldschmiedt und Hemmelmayr[2] können nur bei einer ganz eng begrenzten Gruppe von Körpern Anwendung finden, weil die erstere nahezu vollständige Unlöslichkeit des Verseifungsproductes in verdünnter Schwefelsäure zur Voraussetzung hat, während die letztere quantitative Acetylirung und quantitative Abscheidung des gewonnenen Acetylproductes fordert.

Zur directen Bestimmung der Acetyle wurde meist das Acetylproduct mit einer Base — Kali, Natron, Baryt,[3] Magnesia[4] — verseift und die Essigsäure aus der Menge des gebildeten essigsauren Salzes gewichtsanalytisch oder nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Abdestilliren im

---

[1] Ber. 17, 1682.

[2] M. 15, 321.

[3] Ann. 216, 234; M. 5, 86.

[4] Ber. 12, 1531; Ann. 154, 11.

Dampfstrom,[1] Wasserstoffstrom oder Vacuum[2] titrimetrisch bestimmt.

Alle diese Methoden geben bei vielen Körpern, namentlich bei den Phloroglucin- und Pyrogallolderivaten unbefriedigende oder ganz unbrauchbare Zahlen, weil in der alkalischen Flüssigkeit das freie Phloroglucin, respective Pyrogallol unter Bildung flüchtiger organischer Säuren[3] zersetzt wird. Diese letzteren werden dann im Destillate als Essigsäure titrirt und man erhält so einen viel zu hohen Acetylgehalt, oft selbst über 100%.

Schützenberger[4] endlich hat zur Verseifung Normal-Schwefelsäure, respective Salzsäure verwendet, indem er die Substanz mit einer bestimmten Menge Säure im Druckfläschchen auf 120—150° erhitzte und nach dem Erkalten die Schwefelsäure und die gebildete Essigsäure mit Normalkali titrirte. Auch diese Methode lässt sich nur ausnahmsweise anwenden, da die Titration zumeist durch das Auftreten von nicht neutral reagirenden oder aber von dunkelgefärbten Zersetzungsproducten unmöglich gemacht wird.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. H. Weidel eine Methode auszuarbeiten versucht, welche auch bei den Phloroglucin- und Pyrogallolderivaten gute Resultate liefert, und es ist mir auch gelungen, ein Verfahren zu finden, welches, wie es scheint, von allgemeiner Anwendbarkeit ist und dabei den Vortheil besitzt, dass die Bestimmung in verhältnissmässig kurzer Zeit ($1^1/_2$—4 Stunden) vollendet ist.

Durch Versuche mit einer grossen Anzahl von Acetylproducten habe ich gefunden, dass sich alle Acetylproducte durch mässig verdünnte Schwefelsäure verseifen lassen, indem sie sich beim Erwärmen in derselben lösen und die Essigsäure vollständig abspalten. Dies steht im vollen Einklange mit den Erfahrungen, welche Liebermann,[5] Herzig,[6] Schützen-

---

1 Z. anal. Ch. 14, 172.

2 Ber. 27, 2686.

3 Ber. 14, 2659; Bl. [3] 11, 716.

4 Ann. Chim. Phys. 84, 74.

5 L. c.

6 M. 6, 867.

berger,[1] Herzfeld[2] und Schmoeger[3] in einzelnen Körperclassen gemacht haben.

Das einzige Bedenken, welches man gegen die Methode haben konnte, dass nämlich bei labileren Verbindungen die Schwefelsäure oxydirend wirken könnte, erwies sich als unbegründet, indem sich in allen Fällen Bedingungen finden liessen, unter denen eine Zersetzung der Substanz nicht stattfand.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf leicht oxydable Körper bei höherer Temperatur tritt neben flüchtigen organischen Säuren stets schwefelige Säure auf. Die Abwesenheit der letzteren konnte man daher als Kriterium dafür betrachten, dass der nach Abspaltung der Essigsäure verbleibende Körper von der Schwefelsäure nicht angegriffen wurde, die Verseifung demgemäss glatt von statten gegangen war. Es wurde daher in allen Fällen die Menge der schwefeligen Säure quantitativ bestimmt und falls diese null war, ergab sich auch stets eine brauchbare Acetylzahl.

In weitaus den meisten Fällen lässt sich zur Verseifung eine Schwefelsäure in der Verdünnung 2 : 1 anwenden.

Ein einziger Körper, das Acetyltribromphenol (Tab., Nr. 41) erwies sich gegen Schwefelsäure 2 : 1 resistent, da es sich in derselben nicht löste, und es trat erst bei Verwendung von concentrirter Schwefelsäure Lösung und Verseifung ein.

Des Öfteren war jedoch die Säure 2 : 1 zu concentrirt, so bei den Verbindungen (Tab., Nr. 27—34), indem beim Verseifen im kochenden Wasserbade schwefelige Säure auftrat, welche bei der Titration bis zu 10 cm^3 $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung verbrauchte. In diesen Fällen wurde die Säure noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so dass sie die Concentration 1 : 2 hatte, und es gelang nun durch vorsichtiges Erwärmen auf 50—60° bei vollständiger Verseifung die Bildung der schwefeligen Säure gänzlich zu vermeiden oder doch auf einen ganz minimalen Betrag zu reduciren.

Um Fehlbestimmungen zu vermeiden, ist es zweckmässig, mit einer geringen Menge Substanz in der Eprouvette jene Con-

[1] L. c.

[2] Ber. 13, 266.

[3] Ber. 25, 1453.

centration der Schwefelsäure zu ermitteln, bei welcher sich das Acetylproduct eben löst, ohne beim Erwärmen sich stark zu verfärben, harzige Producte abzuscheiden oder schwefelige Säure zu entwickeln.

Auch bei den Körpern, die eine Amidgruppe enthalten, ist die Schwefelsäure 2:1 noch zu verdünnen, weil mit der concentrirten Säure, wie die Versuche gezeigt haben, die Verseifung unvollständig bleibt.

Enthält eine Verbindung Schwefel, so kann bei der Einwirkung der Schwefelsäure Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Dieser kann, wie aus Nr. 40 der Tabelle hervorgeht, unschädlich gemacht werden, indem man vor der Zugabe der Schwefelsäure in den Verseifungskolben die entsprechende Menge festen Cadmiumsulfats bringt.

Ebenso lässt sich bei halogenhaltigen Substanzen etwa auftretende Halogenwasserstoffsäure durch Silbersulfat binden.

Was die Dauer der Verseifung betrifft, so ist sie wohl schon eingetreten, sobald die Substanz gelöst ist, und es genügt bei Sauerstoffverbindungen erfahrungsgemäss, eine halbe Stunde auf 100—120° zu erwärmen, während es bei Stickstoffacetylen nothwendig erscheint, bei Verwendung der Säure 1:2 zur Sicherheit 3 Stunden auf dieselbe Temperatur zu erhitzen, obwohl Lösung längst eingetreten ist.

Ist die Verseifung beendet, so wird erkalten gelassen und eine Lösung von primärem phosphorsauren Natron zugesetzt, welches die Schwefelsäure in nichtflüchtiges saures Natriumsulfat verwandelt. Die Verwendung des primären Natriumphosphats hat ihren Grund in der leichteren Löslichkeit und der dadurch bedingten geringeren Wassermenge, welche damit hineingebracht wird. Die gebildete Essigsäure wird endlich im Vacuum abdestillirt und durch Titration bestimmt.

Die Methode bietet auch die Möglichkeit, sich zu überzeugen, ob das Acetylproduct wirklich vollständig verseift war. Nachdem die Essigsäure abdestillirt und titrirt ist, bringt man in den Verseifungskolben, welcher den Rest der Substanz, saures Natriumsulfat und Phosphorsäure enthält, die gleiche Menge Schwefelsäure wie bei der ersten Verseifung und erhitzt 3 Stunden auf 120°.

War alles verseift, so geht beim nachherigen Versetzen mit Natriumphosphat und Abdestilliren keine Essigsäure mehr über, wie Fall Nr. 17 zeigt.

	I. Verseifung	
	I. und II. Destillat	III. Destillat
Verbrauchte Kalilauge..........	20·5 cm^3	0·2 cm^3

	II. Verseifung
	I. und II. Destillat
Verbrauchte Kalilauge..........	0·3 cm^3

Bei der Bestimmung Nr. 7 war die Verseifung unvollständig geblieben, bei der zweiten Verseifung wurde der Rest erhalten, während bei nochmaligem Erhitzen mit Schwefelsäure keine Essigsäure mehr abgespalten wurde.

	I. Verseifung	
	I. und II. Destillat	III. Destillat
Verbrauchte Kalilauge..........	24·3 cm^3	0·2 cm^3

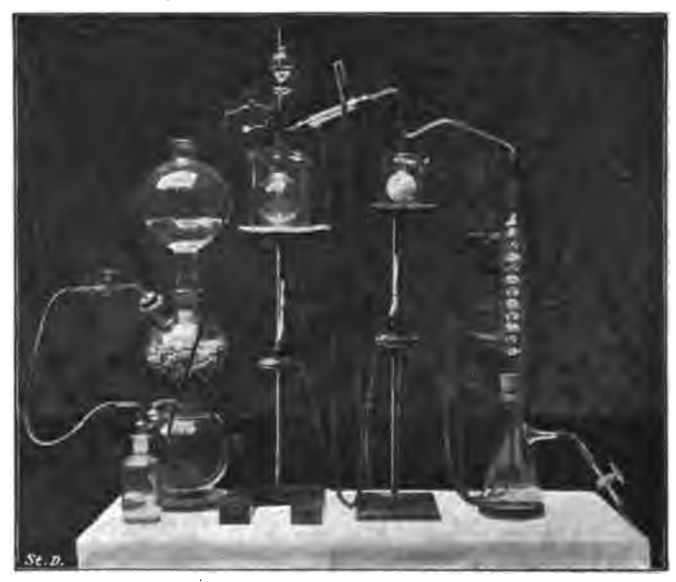
	II. Verseifung	
	I. und II. Destillat	III. Destillat
Verbrauchte Kalilauge..........	2·7 cm^3	0·2 cm^3

	III. Verseifung
	I. und II. Destillat
Verbrauchte Kalilauge..........	0·2 cm^3

Der Apparat, dessen ich mich nunmehr bediene, ist in nachstehender Abbildung dargestellt.

Der grössere Rundkolben von etwa 300 cm^3 Inhalt dient zur Verseifung. In den Hals desselben ist mittelst eines doppeltdurchbohrten Kautschukstöpsels eine starkwandige Capillare für die Vacuumdestillation und ein Tropftrichter eingesetzt, dessen ausgezogenes Ende etwa 2 *cm* unter die Anschmelzstelle des seitlichen Rohres am Kolbenhalse reicht. Dieses letztere ist schief aufwärts gerichtet und dient, mit einem etwa 10 *cm* langen Kühlmantel umgeben, als Rückflusskühler. Im weiteren Verlaufe ist es nach abwärts gebogen und endet etwa in der Mitte der Kugel des kleineren Kölbchens.

Dieser zweite Kolben hat einen Inhalt von 50—70 cm^3, ist mit Glasperlen gefüllt und dient als Dampfwäscher. Da bei der Destillation dieses Kölbchen im kochenden Wasserbade gehalten wird, setzen sich die mitgerissenen Phosphorsäure- und Salztheilchen staubförmig ab und werden bei leerem Kolben durch den Dampfstrom aufgewirbelt und bis in die vorgelegte Kalilauge weitergetragen, in welcher sich bei Blindversuchen immer Spuren von Phosphorsäure, bei raschem Destilliren selbst grössere Mengen derselben nachweisen liessen. Durch die Füllung mit Glasperlen aber wurde erreicht, dass absolut keine



Phosphorsäure ins Destillat kommt. Selbst wenn die Flüssigkeit stark schäumt, werden die übergehenden Blasen durch die vielen Canäle zwischen den Glasperlen zerstört und bleibt das Destillat vor Verunreinigung bewahrt.

Aus dem Dampfwäscher gelangen die Dämpfe in einen verticalgestellten Kugelkühler, der mittelst eines Kautschukstöpsels in eine Druckflasche von $^3/_4$ *l* Inhalt so eingesetzt ist, dass die verlängerte Kühlröhre bis zum Boden der Flasche reicht. Diese dient zur Aufnahme der vorgelegten Kalilauge und wird durch einen Glashahn mit der Pumpe verbunden. Für die Verbindungen zwischen den einzelnen Theilen ist nur guter

Kautschuk zu verwenden und weiters ist auch zu beachten, dass der Glashahn am Tropftrichter sehr gut schliessen muss, weil ansonsten die ins Vacuum eingesaugte oft saure Laboratoriumsluft Fehler bedingen würde.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man erst in die Druckflasche etwas mehr als die berechnete Menge titrirter Kalilauge und setzt den Kugelkühler ein. Dann gibt man die Substanz, 0·2—0·4 *g*, je nach der Anzahl der Acetylgruppen, in den grösseren Kolben, lässt 3 cm^3 Schwefelsäure 2:1, eventuell noch 3 cm^3 Wasser zufliessen, fügt den Apparat zusammen und erwärmt, nachdem die beiden Kühler in Thätigkeit gesetzt sind, das Wasserbad, in dem der grössere Kolben sich befindet, bis die Verseifung vollendet ist. Nun ersetzt man das heisse Wasser durch kaltes, heizt inzwischen das Becherglas unter dem kleinen Kolben an, lässt durch den Tropftrichter 20 cm^3 einer Lösung, welche im Liter 100 *g* Metaphosphorsäure und 450 *g* krystallisirtes secundäres Natriumphosphat enthält, zufliessen, verbindet die Capillare mit dem Wasserstoffapparat, die Druckflasche mit der Pumpe und destillirt im Vacuum zur Trockene, indem man den Kolben, wenn keine Flüssigkeit mehr übergeht, noch etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbade lässt, bis die trockene Salzmasse vom Glase abzuspringen beginnt. Nun ist auch schon alle Essigsäure überdestillirt. Um jedoch den Apparat noch nachzuwaschen, schliesst man den Hahn, der zur Pumpe führt, entfernt das heisse Wasserbad unter dem grösseren Kolben, lässt durch den Tropftrichter 20 cm^3 ausgekochtes Wasser nachfliessen, ohne dass dabei Luft eindringt und destillirt abermals im Vacuum. Ist dies geschehen, so schliesst man den Hahn, der die Verbindung mit der Pumpe herstellt, öffnet vorsichtig den Quetschhahn an der Capillare und füllt den Apparat mit Wasserstoff. Nunmehr lüftet man den Kautschukstöpsel oben am Kühler, entfernt diesen mit der Druckflasche, spritzt die Kühlröhre innen und aussen ab und geht ans Titriren.

Dass zweimaliges Destilliren vollkommen genügt, ergibt sich aus den ausgeführten Analysen und besonders aus einigen Versuchen, welche ich angestellt habe, um einen Einblick in den Verlauf einer Bestimmung zu gewinnen. Zunächst habe ich

constatirt, dass die gesammte Essigsäure sich in den letzten Antheilen des ersten Destillates findet. Wenn man nun auf den Rückstand Wasser bringt und abdestillirt, so geht nur wenig Essigsäure mehr über, während bei einem dritten Male nur mehr eine ganz verschwindende Menge Kali verbraucht wird, welcher Verbrauch sich auch bei weiterem Destilliren nicht mehr verringert, wie folgendes Beispiel (Tab., Nr. 36) zeigt.

	I. Dest.	II. Dest.	III. Dest.	IV. Dest.
Verbrauchte cm^3 Kalilauge....	20·9	0·5	0·2	0·2

Bei allen Bestimmungen wurde auch das dritte Destillat gesondert aufgefangen und titrirt, wobei sich stets nur ein Verbrauch von 0·2—0·3 cm^3 Kalilauge ergab.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge im Überschusse vorgeschlagen und der von der Essigsäure nicht gebundene Rest durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bestimmt. Bei den ersten Analysen wurden $^1/_{25}$-normale Flüssigkeiten verwendet, doch liessen sich dadurch durchaus keine genaueren Werthe erhalten, da diese verdünnten Lösungen schon zu sehr von dem Kohlensäuregehalte der Luft irritirt werden und die Endreaction zu wenig scharf ist.

Neben der Essigsäure ist im Destillate auch die Menge, respective die Abwesenheit der schwefeligen Säure festzustellen und erfordert bei verschiedenen Indicatoren ein verschiedenes Verfahren. Bei Verwendung von Lackmus kann man in der Druckflasche selbst mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure die Essigsäure bestimmen und dann sogleich nach dem Ansäuern und Versetzen mit Stärkekleister mit einer $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung weiter titriren. Ich habe daher in den meisten Fällen Lackmus verwendet. Phenolphtaleïn dagegen addirt selbst Jod. Will man also diesen Indicator benützen, so ist man gezwungen, das Destillat zu theilen. Ich habe dann den Inhalt des Vacuumkolbens auf 500 cm^3 ergänzt, davon 100 cm^3 nach dem Ansäuern und Versetzen mit Stärkelösung mit Jod titrirt, den Rest (400 cm^3) aber mit Phenolphtaleïn tingirt und mit Schwefelsäure zurücktitrirt.

Wenn endlich bei der Verseifung leicht flüchtige Phenole sich bilden, die dann beim Destilliren mit den Wasserdämpfen

übergehen (Tab., Nr. 22, 25, 26), so ist der Jodverbrauch kein Beweis für das Vorhandensein von schwefeliger Säure, da viele Phenole leicht Halogen addiren. In diesen Fällen kann man sich von der Abwesenheit der schwefeligen Säure überzeugen, indem man einen Theil des Destillates mit Bromwasser oxydirt, ansäuert und mit Chlorbaryum versetzt.

Als Belege für die allgemeine Giltigkeit der Methode bringe ich zum Schlusse in einer Tabelle zusammengestellt die Bestimmungen, welche ich ausgeführt habe.

Nr. 1—6 sind mit $^1/_{25}$-Normal-Kalilauge titrirt, von 7—41 mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge ($1\,cm^3 = 0\cdot00556\,g$).

Nr.	Name	Formel	Substanz	KOH cm^3	J cm^3	Acetyl g	gef. %	theor. %	Provenienz
1	Triacetyl-3, 5-Äthoxy-2-Amidophenol	$C_{10}H_{12}NO_3Ac_3$	0·3007	68·2	0	0·1173	39·01	39·92	H. Weidel und J. Pollak
2			0·2971	67·6	0	0·1162	39·12	3[illegible]·92	
3			0·2734	63·4	0	0·1090	39·88	39·92	
4	Triacetyl-3, 5-Äthoxy-4-Amidophenol	$C_{10}H_{12}NO_3Ac_3$	0·2080	49·1	0	0·0845	40·62	39·92	
5			0·2556	59·2	0	0·1018	39·83	39·92	
6	Acetyl-3, 5-Äthoxy-2-Amidophenol	$C_{10}H_{14}NO_3Ac_3$	0·3915	39·0	0	0·0671	17·14	17·99	

Nr.	Name	Formel	Substanz	KOH cm^3	J cm^3	Acetyl g	gef. %	theor. %	Provenienz
7	Triacetyl-3, 5-Diäthyl-diamidophenol	$C_{10}H_{13}N_2O\,Ac_3$	0·2738	27·0	0	0·1080	42·10	42·15	Dr. J. Pollak
8	Diacetyl-3, 5-Diäthyldiamido-phenol	$C_{10}H_{14}N_2O\,Ac_2$	0·2512	19·4	0	0·0828	32·97	32·57	
9	Triacetylphloramin	$C_6H_4NO_2Ac_3$	0·2186	26·2	0	0·1119	51·17	51·39	
10	Triacetylamidoguajacol	$C_7H_6NO_2Ac_3$	0·2389	27·5	0	0·1174	49·15	48·68	A. Pfob
11	Acetylorthoamidophenol	$C_6H_6NO\,Ac$	0·2959	19·6	0	0·0837	28·28	28·48	selbst dargestellt
12	Acetanilid	$C_6H_6N\,Ac$	0·3248	24·1	0	0·1029	31·73	31·85	Präp.-Sammlung
13			0·3444	25·4	0	0·1085	31·53	31·85	
14	Acetyldioxypyridin	$C_5H_4NO_2\,Ac$	0·3201	21·6	0	0·0922	28·80	28 10	R. Kudernatsch
15	Acetylpseudoflavanilin	$C_{16}H_{13}N_2Ac$	0·3694	13·3	0	0·0568	15·37	15 58	Prof. H. Weidel

16	Acetyl-*p*-Oxy-α-Phenylchinolin	$C_{15}H_{10}NO\,Ac$	0·2854	11·1	0	0·0474	16·59	16·35	Prof. H. Weidel
17	Acetyl-β-Lactylharnstoff	$C_4H_5N_2O_2\,Ac$	0·3196	20·5	0	0·0875	27·39	27·57	H. Weidel und E. Roithner
18	Diacetamid	$NH\,Ac_2$	0·2176	43·5	0	0·1857	85·36	85·15	Prof. H. Weidel
19	Diacetylweinsäureanhydrid	$C_4H_2O_5Ac_2$	0·3446	31·8	0	0·1358	39·40	39·85	selbst dargestellt
20	Essigäther	$C_2H_5O\,Ac$	0·3305	37·3	0	0·1593	48·19	48·86	Präp.-Sammlung
21			0·2212	25·0	0	0·1068	48·26	48·86	
22	Diacetylresorcin	$C_6H_4O_2Ac_2$	0·2984	31·3	1·2	0·1336	44·80	44·33	Prof. H. Weidel
23	Aceteugenol	$C_{10}H_{11}O_2Ac$	0·3204	15·4	0	0·0658	20·52	20·87	Präp.-Sammlung
24	Acetylparacumarsäure	$C_9H_7O_3Ac$	0·2818	13·6	0	0·0581	20·61	20·87	selbst dargestellt
25	Acetylhydrochinon	$C_6H_4O_2Ac_2$	0·2423	25·3	3·2	0·1080	44·60	44·33	Dr. J. Pollak

Nr.	Name	Formel	Substanz	KOH cm^3	J cm^3	Acetyl g	gef. %	theor. %	Provenienz
26	Acetylpyrogallol	$C_6H_3O_3Ac_3$	0·2822	34·2	2·6	0·1439	50·99	51·19	selbst dargestellt
27	Acetylhämatoxylin	$C_{16}H_9O_6Ac_5$	0·2804	27·4	0	0·1170	41·70	41·99	Prof. J. Herzig
28	Acetyltetramethyl-hämatoxylin	$C_{20}H_{21}O_6Ac$	0·3419	8·3	0	0·0354	10·36	10·75	
29	Acetylbrasilin	$C_{16}H_{10}O_5Ac_4$	0·2958	26·3	0	0·1123	38·00	37·88	
30	Acetyltrimethylbrasilin	$C_{19}H_{19}O_5Ac$	0·3075	8·6	0	0·0367	11·94	11·62	
31	Acetyldehydrotrimethyl-brasilin	$C_{16}H_{15}O_5Ac$	0·3577	10·0	0	0·0427	11·93	11·75	
32	Acetylluteolin	$C_{16}H_6O_{10}Ac_4$	0·3191	28·0	0	0·1196	37·50	37·89	
33	Acetylrhamnetin	$C_{17}H_{11}O_8Ac_4$	0·2741	21·9	0	0·0935	34·12	33·39	
34	Acetyloroselon	$C_{14}H_{12}O_4Ac$	0·3278	11·8	0	0 0504	15·34	15·03	M. Popper

35	Acetyleuxanthon	$C_{13}H_6O_4Ac_2$	0·3744	24·2	0	0·1033	27·60	27·56	Prof. J. Herzig
36	Acetylaurin	$C_{19}H_{16}O_4Ac_3$	0·3111	21·4	0	0·0914	29·37	29·72	
37	Acetylhydroaurin	$C_{19}H_{16}O_3Ac_3$	0·3489	25·7	0	0·1097	31·43	31·64	
38	Acetylphenolphtaleïn	$C_{20}H_{12}O_4Ac_2$	0·2983	15·1	0	0·0645	21·61	21·39	
39	Acetylfluoresceïn	$C_{20}H_{10}O_5Ac_2$	0·3814	18·3	0	0·0781	20·46	20·67	
40	Acetyl-μ-Methyl-β-Amido-thiazolcarbonsäureamid	$C_5H_5N_3SOAc_2$	0·2040	16·9	0	0·0722	35·37	35·68	Prof. H. Weidel
41	Acetyltribromphenol	$C_6H_2Br_3OAc$	0·3521	10·2	0	0·0435	12·36	11·53	selbst dargestellt.

Die grössere Mehrzahl der zur Analyse verwendeten Substanzen wurde mir, wie aus der Tabelle ersichtlich, von einer Reihe von Fachgenossen freundlichst zur Verfügung gestellt und es sei mir gestattet, ihnen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Drei der Acetylproducte stammen aus der Präparatensammlung des I. chemischen Universitäts-Laboratoriums, einige endlich habe ich mir selbst dargestellt.

Über das β-Acetacetylpyridyl

von

Andor Ferenczy.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Ester der Cinchoninsäure und Pikolinsäure lassen sich mit Aceton durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat in glatter Weise condensiren und liefern β-Diketone, die als γ-Acetacetylchinonyl[1] und α-Acetacetylpyridyl[2] beschrieben worden sind. Diese Diketone sind sehr reactionsfähig, und es erschien deshalb nicht ohne Interesse zu sein, andere Pyridincarbonsäureester in dieser Richtung zu untersuchen, und ich will über die Ergebnisse von Versuchen, die ich mit dem Nicotinsäureäthylester durchgeführt habe, in den nachfolgenden Blättern berichten.

Die Nicotinsäure, die ich zu meiner Untersuchung verwendet habe, wurde aus reinem Nicotin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt. Die gereinigte Säure wurde endlich nach dem von F. Pollák beschriebenen Verfahren esterificirt,[3] und erhielt ich den Nicotinsäureäthylester in reichlichen Quantitäten und mit all den von Pollák angegebenen Eigenschaften.

Die Condensation des Nicotinsäureäthylesters mit Aceton wurde im Grossen und Ganzen in derselben Weise vorgenommen, wie dies Micko beschrieben hat. Während aber die Entstehung des α-Acetacetylpyridyls in ausserordentlich glatter

---

[1] Weidel, Monatshefte für Chemie, Bd. 17, 401.

[2] Micko, Monatshefte für Chemie, Bd. 17, 442.

[3] Pollák, Monatshefte für Chemie, Bd. 16, 45.

Weise eintritt, fand ich, dass beim Nicotinsäureäthylester die Condensation nur schwierig und unvollkommen herbeizuführen ist. Trotz der mannigfachsten Variationen der Versuchsbedingungen konnte ich niemals so gute Ausbeuten wie Micko beim Picolinsäureester erzielen. Das zweckmässigste Verfahren, welches die relativ günstigste Ausbeute liefert, will ich nun kurz beschreiben.

Je 10*g* des frisch destillirten Nicotinsäureäthylesters (1 Mol.) werden mit 3*g* absolutem Aceton (1 Mol.) vermischt; diese Lösung wird mit circa 10*g* Äther, auf dessen Trocknung und Reinheit man besonders bedacht sein muss, verdünnt. Von dieser Lösung wurden kleine Partien unter sorgfältiger Kühlung auf Natriumäthylat aufgegossen, welches aus 1·5*g* Na dargestellt worden war und durch anhaltendes Erhitzen im Vacuum von Alkohol möglichst vollständig befreit war. Da hiebei eine bedeutende Wärmeentwicklung eintritt, so muss namentlich anfänglich gut gekühlt und das weitere Zutropfen der Lösung so regulirt werden, dass die Temperatur der Masse niemals über circa 40° steigt. Nachdem Alles eingetragen ist, muss die Masse so lange geschüttelt werden, bis sie ein gleichförmiges Magma darstellt. Dasselbe ist zumeist von röthlichbrauner Farbe. Von Vortheil erscheint es, die Masse nun circa 12 Stunden stehen zu lassen, in welcher Zeit sich die Condensation zu vollenden scheint; die Masse ist dann zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Derselbe wird mit Benzol überschichtet, hierauf mit Wasser (20—30 cm^3) versetzt, wodurch Lösung eintritt. Da auch das β-Acetacetylpyridyl eine Natriumverbindung liefert, so muss nun so lange Kohlensäure eingeleitet werden, bis nach dem Schütteln sowohl die Benzol-, als auch die wässerige Lösung klar erscheint.[1] Durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol kann die gesammte Menge des Condensationsproductes der Flüssigkeit *(a)* entzogen werden. Nach dem Abdestilliren der vereinten Extracte am Wasserbade hinterbleibt ein schwach gelblichroth gefärbtes Öl, welches beim Abkühlen sofort zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieses Rohproduct reinigt man

[1] Statt Kohlensäure einzuleiten, kann auch die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure neutralisirt werden.

zweckmässig durch wiederholtes Destilliren im Vacuum. Bei dem Drucke von 15 *mm* siedet das β-Acetacetylpyridyl bei der Temperatur von 171° C.

Das schwach gelb gefärbte Destillat bildet nach dem Erkalten eine porzellanartige, aus kleinen feinen Krystallen bestehende Masse, die in der Siedehitze von Ligroin allmälig aufgenommen wird und sich aus dieser Lösung in Form von zarten, glanzlosen, feinen, weissen Nadeln beim Erkalten abscheidet.

Dieselben zeigen den constanten, bei 85° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt. Die Verbindung ist in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich. Wasser nimmt das β-Acetacetylpyridyl in der Hitze in geringen Mengen auf.

Sowohl die wässerige, als auch die alkoholische Lösung des Condensationsproductes gibt mit Eisenchlorid nach Art der β-Diketone eine intensiv rothe Reaction, die ähnlich in ihrem Farbenton der Rhodanreaction ist. Die Substanz hat einen schwach aromatischen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Vacuum, flüchtig. Die Analysen, die ich mit der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz vorgenommen habe, ergaben Zahlen, welche zu der erwarteten Formel $C_5H_4NCOCH_2COCH_3$ führten.

I. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·4973 *g* Kohlensäure und 0·1013 *g* Wasser.
II. 0·2062 *g* Substanz gaben 0·5012 *g* Kohlensäure und 0·1039 *g* Wasser.
III. 0·2698 *g* Substanz gaben 20 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16° C. und 751 *mm* Druck.
IV. 0·2987 *g* Substanz gaben 23 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 748·8 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	66·11	66·24	—	—	66·25
H	5·46	5.59	—	—	5·52
N	—	—	8·67	8·98	8·58

Die Ausbeute an β-Acetacetylpyridyl nach dem angegebenen Verfahren beträgt im günstigsten Falle 55% der theoretischen. Zumeist aber werden geringere Ergebnisse erzielt. Durch kleine Abweichungen von der gegebenen Vorschrift ist es möglich, dass die Ausbeute bis unter 20% sinkt.

Das β-Acetacetylpyridyl unterscheidet sich von der entsprechenden α-Verbindung nicht nur durch seinen differenten Schmelzpunkt, sondern auch durch seine äusseren Eigenschaften. Während die α-Verbindung ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzt und fast in beliebig grossen Krystallen erhalten werden kann, gelingt es bei der β-Verbindung niemals, grössere Krystallindividuen zu gewinnen. Ich habe, um eine krystallographische Untersuchung vorzunehmen, grosse Mühe auf das Krystallisiren meiner Substanz verwendet, konnte aber trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel das β-Acetacetylpyridyl nur in haarfeinen Nadeln erhalten. Auch scheint die β-Verbindung wesentlich leichter durch Alkalien (in Säure und Aceton) zerlegt zu werden als die α-Verbindung, und dies ist auch wahrscheinlich der Grund, warum diese Substanz in minder guter Ausbeute gewonnen wird. Zur Charakterisirung des β-Acetacetylpyridyls habe ich eine Reihe von salzartigen Verbindungen dargestellt und untersucht.

Salzsäureverbindung. Dieselbe ist ausserordentlich zerfliesslich, und deswegen fand beim Concentriren der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure im Vacuum eine Abscheidung erst statt, als das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet war. Die Krystallmasse zieht begierig Wasser an und eignet sich in diesem Zustande nicht für die Analyse. Man erhält aber die Verbindung in feinen, schwach glänzenden Nadeln, wenn man die alkoholische Lösung der vorher im Vacuum getrockneten Substanz mit absolutem Äther fällt, das Ausfallende auf einem Saugfilter rasch filtrirt und mit trockenem Äther nachwäscht. Das so gewonnene Product färbt sich beim Erhitzen schwach gelblich, weiterhin bräunlich und schmilzt unter Entwicklung von Dämpfen bei circa 92° C. Die Chlorbestimmung der krystallwasserfreien, im Vacuum getrockneten Substanz ergab einen mit der Formel $[C_5H_4N.COCH_2COCH_3]+HCl$ übereinstimmenden Werth.

0·2915 *g* Substanz gaben 0·2121 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl..........	17·80	17·79

Chloroplatinat. Beim Abdunsten einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure, die mit Platinchlorid versetzt worden war, scheiden sich helle, röthlichgelb gefärbte, lebhaft glänzende, kleine Krystalle aus, die zumeist zu Drusen verwachsen sind. Nach der Entfernung der Mutterlauge wurde das Doppelsalz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Die im Vacuum getrocknete Substanz schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung zwischen 173—175° C. (uncorr.), die Chlor- und Platinbestimmung zeigt, dass die Verbindung nach der Formel $2[C_9H_9NO_2 + HCl] + PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

I. 0·1922 *g* Substanz gaben 0·0508 *g* Platin.
II. 0·2074 *g* Substanz gaben 0·2411 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Pt	26.42	—	26·39
Cl	—	28·44	28·48

Gleich dem α-Acetacetylpyridyl liefert meine Substanz mit Goldchlorid eine Doppelverbindung, die jedoch nicht isolirt werden kann, zumal sich dieselbe schon während des Abdampfens im Vacuum unter Abscheidung von Gold total zersetzt. Wie die α-Verbindung liefert auch das in der Rede stehende Product mit Quecksilberchlorid zwei Doppelverbindungen.

Erste Quecksilberverbindung. Wird eine mässig concentrirte chlorwasserstoffsaure Lösung des β-Acetacetylpyridyls mit einer gesättigten Sublimatsolution versetzt, so scheidet sich fast augenblicklich ein schweres Krystallpulver ab. Dasselbe ist in heissem Wasser, dem Salzsäure zugefügt war, löslich und scheidet sich beim Abkühlen in kleinen, lebhaft glänzenden Krystalldrusen wieder aus. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 123—125° C. (uncorr.). Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz ergab mit der Formel $C_9H_9NO_2 + HCl + HgCl_2$ völlig übereinstimmende Werthe.

0·3621 *g* Substanz gaben 0·1528 *g* Quecksilber und 0·3381 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Hg	42·17	42·51
Cl	22·83	22·64

Zweite Quecksilberverbindung. Die früher beschriebene Quecksilberverbindung löst sich in der Hitze ziemlich leicht in verdünntem Alkohol auf, beim Abkühlen dieser Lösung scheiden sich jedoch feine seidenglänzende Nadeln ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol endlich rein gewonnen werden können, einen Schmelzpunkt von 107 bis 110° C. (uncorr.) zeigen (dabei tritt Zersetzung ein) und nach der Formel $C_9H_9NO_2+HgCl_2$ zusammengesetzt sind. Die Analyse gab folgende Werthe:

0·3915 *g* Substanz gaben 0·1791 *g* Quecksilber und 0·2592 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Hg	45·74	46·08
Cl	16·19	16·36

Das β-Acetacetylpyridyl gibt auch Metallverbindungen, von welchen ich die Natriumverbindung näher untersucht habe. Dieselbe entsteht, wenn man der concentrirten alkoholischen Lösung der Base die berechnete Menge von Natriumäthylat zusetzt und die Lösung hierauf längere Zeit in einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) stehen lässt. Die Natriumverbindung scheidet sich in feinen weissen Krystallnadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen eine glanzlose Masse darstellen.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine intensive Farbenreaction. Beim Erhitzen färbt sie sich bei circa 240° C. dunkel und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Die Natriumbestimmung zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_5H_4NCOCHNaCOCH_3$ zusammengesetzt ist. Für die Analyse habe ich die Verbindung im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·3298 *g* Substanz gaben 0·1318 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Na	12·91	12·43

Einwirkung von Hydroxylamin.

Lässt man eine Lösung des β-Acetacetylpyridyls (1 Mol.) in verdünnter Natronlauge (2 Mol.), die mit der berechneten Menge einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) vermischt worden war, stehen, so scheidet sich selbst nach langer Zeit nichts Krystallinisches aus. Wird nach einigen Tagen die Lösung mit Äther extrahirt, so nimmt derselbe die gesammte Menge der organischen Substanz auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Syrup, der beim Stehen zunächst etwas unverändertes β-Acetacetylpyridyl abscheidet. Als eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr zu beobachten war, habe ich die Krystalle abgesaugt und die Mutterlauge längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach etwa acht Tagen war das Ganze zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, aus welchem endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol eine Substanz gewonnen wurde, die völlig frei von unverändertem Keton war. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 79° C. (uncorr.). Die Analyse zeigt, dass diese aus dem β-Acetacetylpyridyl durch Hydroxylamin gebildete Verbindung ein nach der Formel

```
 /\
/  \C—C—CH₂—C—CH₃
|  |   ||    ||
|  |  N.OH   NOH
\  /
 \/
 N
```

zusammengesetztes Dioxim darstellt, da die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz Zahlen gab, welche mit der obigen Formel in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2125 *g* Substanz gaben 0·4369 *g* Kohlensäure und 0·1131 *g* Wasser.
II. 0·2446 *g* Substanz gaben 46·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 740·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	56·04	—	55·96
H	5·58	—	5·69
N	—	21·82	21·76

Das Verhalten des β-Acetacetylpyridyls gegen Hydroxylamin ist wesentlich verschieden von jenem der α-Verbindung, denn Micko hat bei der Einwirkung dieses Reagens auf sein Diketon in neutraler Lösung nur das Monoxim erhalten, während ich unter allen Verhältnissen aus der β-Verbindung ein Dioxim erhielt, auch als die Menge des Hydroxylamins entsprechend vermindert wurde, wobei der Überschuss der Base unverändert blieb.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

In der Erwartung, zu einem Pyrazolderivat zu gelangen, habe ich in derselben Weise wie Micko die Einwirkung von Phenylhydrazin auf mein β-Diketon vorgenommen. Bei Einhaltung der in der citirten Abhandlung gegebenen Vorschrift scheidet sich ein öliges, dunkelgelb gefärbtes Reactionsproduct ab, welches weder in Wasser, noch in Petroläther löslich ist, von Äther und Alkalien aber leicht aufgenommen wird. Dasselbe ist bei hoher Temperatur im Vacuum unzersetzt destillirbar. Bei Behandlung mit Jodäthyl bei 110—120° C. im Einschmelzrohr liefert dieses Pyrazolderivat ein Additionsproduct, welches nach entsprechender Reinigung in lichtgelb gefärbten Krystallblättchen gewonnen wird, die den Schmelzpunkt von 198 bis 199° C. (uncorr.) zeigen.

Da der Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin ganz analog jenem war, der beim α-Acetacetylpyridyl beobachtet wurde, und die enstandenen Producte ähnliche Eigenschaften besitzen, so ist wohl anzunehmen, dass hier wie dort die Bildung eines Pyrazolderivates stattgefunden hat, und ich bin deshalb auf eine nähere Untersuchung des Additionsproductes nicht eingegangen.

Einwirkung von Alkalien.

Das β-Acetacetylpyridyl ist in alkalisch wässeriger Lösung ziemlich zersetzlich; schon bei mässigem Erwärmen verflüchtigt sich Aceton und im Rückstande finden sich reichliche Quantitäten von Nicotinsäure vor, die mit Hilfe des Kupfersalzes abgeschieden werden konnten. Die Neigung, in seine Componenten zu zerfallen, scheint bei meiner Verbindung jedenfalls grösser

als bei der α-Verbindung zu sein, da diese nur durch längeres Erhitzen mit sehr concentrirten Alkalien zerlegt werden kann.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande.

Das β-Acetacetylpyridyl liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig im Sinne folgender Gleichung

$$C_5H_4NCOCH_2COCH_3 + 2\,H = C_5H_4N-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CO-CH_3$$

einen Ketoalkohol, der ein ähnliches Verhalten zeigt, wie der durch Reduction des α-Acetacetylpyridyls von Micko erhaltene. 5 *g* meiner Base wurden in circa 30 *g* 20 %igem Eisessig gelöst, in die Lösung wurde allmälig eine Quantität von 15 *g* Zinkstaub eingetragen. Anfänglich war die Einwirkung ziemlich lebhaft; späterhin wird durch mässiges Erwärmen am Wasserbade die Reaction zu Ende geführt. Sowie alles Zink aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit etwa auf 2 *l* verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vom Schwefelzink ablaufende, fast farblose Filtrat wird nun im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt ein öliger, gelbbraun gefärbter Rückstand, der jedoch nicht krystallinisch erstarrt. Ich habe denselben direct mit Petroleumäther, dem etwas Benzol zugefügt war, wiederholt ausgekocht.

Die durch theilweises Abdestilliren concentrirte Lösung schied beim Abdunsten farblose haarförmige Krystallnadeln aus, die nach dem Absaugen und Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 115—117° (uncorr.) zeigen. Da die Menge dieses Productes nicht ausreichte, um eine Analyse vorzunehmen, habe ich davon eine Goldverbindung dargestellt.

Aurichlorat. Auf Zugabe einer Goldchloridlösung findet sofort die Abscheidung von hellgelb gefärbten Krystallnadeln statt. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr beobachtet wurde, habe ich durch Absaugen die Mutterlauge entfernt und durch anhaltendes Waschen mit salzsäurehältigem Wasser die Doppelverbindung in reinem Zustande erhalten. Nach Trocknung auf einer Thonplatte stellt diese Verbindung ein hellgelbes Krystallpulver dar, welches in Wasser und Salzsäure sehr schwer löslich ist und den Schmelzpunkt 143—145° C. (uncorr.)

zeigt. Dabei findet keine Zersetzung statt. Die Gold- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche dafür beweisend erscheinen, dass die Doppelverbindung nach der Formel

$$\underset{\displaystyle OH}{C_5H_4N-\overset{}{CH}}-CH_2CO-CH_3 + HCl + AuCl_3$$

zusammengesetzt ist.

I. 0·2282 *g* Substanz gaben 0·0896 *g* Gold.
II. 0·2942 *g* Substanz gaben 0·3323 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Au	39·26	—	39·16
Cl	—	27·62	27·77

Um weitere Anhaltspunkte über das Verhalten der Diketone der Pyridinreihe zu gewinnen, habe ich versucht durch

Destillation über Zinkstaub

das β-Acetacetylpyridyl zu einer sauerstofffreien, nach der Formel $C_5H_4NC_4H_9$ zusammengesetzten basischen Substanz zu reduciren. Die Reaction ist jedoch nicht in der erwarteten Weise eingetreten, sondern verläuft in ziemlich complexer Art. Unter Bildung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und pyrrolartigen Substanzen wird das Diketon zersetzt und bildet nur eine kleine Menge einer constant siedenden Base, deren Darstellung ich noch kurz beschreiben will.

Je 3 *g* des β-Acetacetylpyridyl wurden mit 90 *g* Zinkstaub innig verrieben und hierauf im Wasserstoffstrom allmälig erhitzt. Schon unter Rothgluth entwickelt sich eine reichliche Quantität eines nicht condensirbaren Dampfes; weiterhin beginnt die Destillation einer, theils aus Wasser, theils aus öligen, gelb gefärbten Tropfen bestehenden Masse, die sich in der kalt gehaltenen Vorlage ansammelt. Zum Schlusse entweichen wieder Dämpfe, die trotz des vorgelegten Kühlers nicht zu verdichten waren. Das Destillat, welches einen Geruch besass, der gleichzeitig an Cyanwasserstoff und Pyridin erinnerte, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und eingedampft, wodurch die pyrrolartigen Zersetzungsproducte entfernt werden konnten. Dabei verfärbt sich die anfänglich rothgelbgefärbte Lösung

dunkel und scheidet braune humöse Flocken ab. Die wässerige, von dieser Ausscheidung filtrirte Lösung lieferte beim Stehen ein äusserst zerfliessliches Chlorhydrat, aus welchem die Base durch Zugabe von Aetakali abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wurde.

Die stark alkalisch reagirenden Destillate habe ich zur weiteren Reinigung neuerdings mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und eingedampft, wobei eine Verfärbung nicht mehr eintrat. Die Lösung des so gereinigten Chlorhydrates wurde schliesslich mit Kali zerlegt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten ein schwach gelb gefärbtes, coniinartig riechendes Öl, das ich im Vacuum durch anhaltendes Durchleiten von Wasserstoff bei 100° C. getrocknet habe und hierauf der Destillation unterwarf. Bei der Temperatur von 210—220° C., unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, siedet die Base unzersetzt und bildet ein fast farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, in Wasser kaum lösliches Öl, welches bei der Analyse Zahlen ergab, die mit der Formel C_8H_9NO in befriedigender Übereinstimmung stehen.

0·2286 *g* Substanz gaben 0·5964 *g* Kohlensäure und 0·1316 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	71·15	71·11
H	6·39	6·66

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure liefert auf Zugabe von Platinchlorid eine ölige, gelb gefärbte Ausscheidung einer Platindoppelverbindung, welche selbst nach langer Zeit nicht krystallisirt. Da eine Reinigung dieser sehr zersetzlichen Substanz nicht durchgeführt werden konnte, habe ich auf eine nähere Untersuchung derselben verzichtet.

Die gegebene Formel konnte aber mit Hilfe des Aurichlorates bestätigt werden. Das Goldsalz scheidet sich auf Zugabe von Goldchlorid zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Base zunächst auch in Form öliger Tropfen ab, welche sich aber beim gelinden Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure auflösen. Beim langsamen Abdunsten dieser Lösung im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure bilden sich nun zarte

Krystallbüschel, die aus feinen Nadeln bestehen und eine hellgelbe Farbe besitzen. Zur weiteren Reinigung wurde die Doppelverbindung nach dem Absaugen aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das endlich rein gewonnene Product ist krystallwasserfrei und zersetzt sich bei der Temperatur von 190° C. ohne zu schmelzen, und färbt sich dabei tief dunkelbraun. Die Gold- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche mit der Formel $C_8H_9NO+HCl+AuCl_3$ in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2712 *g* Substanz gaben 0·1134 *g* Gold.

II. 0·2822 *g* Substanz gaben 0·3447 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Au	41·81	—	41·43
Cl	—	29·37	29·91

Das durch Zinkstaubdestillation aus β-Acetacetylpyridyl gewonnene Product bildet sich nicht in so reichlichen Quantitäten, dass ich in eine nähere Untersuchung desselben eingehen hätte können, doch scheint es, dass dasselbe ketonartige Natur besitzt und demnach aus dem Ausgangsmaterial durch Abspaltung von Methan und partieller Reduction (Wasserstoffaufnahme) entstanden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass das β-Acetacetylpyridyl in seinem Verhalten und in seinen Eigenschaften dem α-Acetacetylpyridyl äusserst ähnlich ist, sich jedoch durch seine wesentlich leichtere Zersetzlichkeit von letzterem unterscheidet.

Ich will zum Schlusse durch die folgende Tabelle die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Körper besonders hervorheben.

	α-Acetacetylpyridyl	β-Acetacetylpyridyl
Krystallform.	Grosse monokline Prismen.	Feine zarte Nadeln.
Schmelzpunkt.	49—50°.	85° C.
Siedepunkt.	137—143° C. bei 15 *mm* Druck.	171° C. bei 15 *mm* Druck.

	α-Acetacetylpyridyl	β-Acetacetylpyridyl
Löslichkeit.	In Wasser kaum, Solventien leicht, Alkalien nehmen leicht auf.	In den meisten löslich, Verdünnte beide Substanzen.
Eisenreaction.	Roth.	Roth.
Verhalten gegen $AuCl_3$.	Reducirt.	Reducirt.
Salzsäureverbindung.	Zersetzt sich unter 100° C. ohne zu schmelzen.	Schmilzt bei 92° C. unter totaler Zersetzung.
Platindoppelsalze.	Zersetzt sich über 100° C.	Schmilzt unter Zersetzung zwischen 173—175° C.
Quecksilberverbindungen:		
$C_9H_9NO_2+HCl+HgCl_2$.	—	Schmilzt unter Zersetzung zwischen 107—110° C.
$C_9H_9NO_2+HgCl_2$.	—	Schmilzt unter Zersetzung zwischen 123—125° C.
Dioxim.	Schmilzt bei 146 bis 147° C.	Schmilzt bei 174° C.

Es erübrigt noch, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für seine Beihilfe, welche er mir bei meinen Arbeiten auf das liebenswürdigste zu Theil werden liess, meinen besten Dank abzustatten.

Beitrag zur Kenntniss einiger seltener Erden

von

Ludwig Haber.

Aus dem k. k. III. chem. Universitätslaboratorium des Prof. Ed. Lippmann.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

In Folge der stets steigenden Verwendung des Thoriums, sowie der mit demselben verwandten Erden, wie Cer, Lanthan, Didym und Zirkon, anderseits in Folge der durch die Auffindung und Ausnützung grösserer Lagerstätten eingetretenen Preisreduction haben diese Verbindungen auch in weiteren Kreisen grössere Beachtung gefunden und sind häufiger Gegenstand wissenschaftlicher Forschung geworden.

Die Eigenschaften der Salze dieser Elemente weichen von denjenigen ihrer Verwandten, als welche in gewisser Hinsicht Aluminium, Beryllium, Zinn u. s. w. zu betrachten sind, theilweise bedeutend ab, während sie unter einander in mancher Beziehung grosse Ähnlichkeit zeigen, so in Bezug auf das Verhalten zu Oxalsäure, Schwefelsäure u. s. w. Thorium und Zirkonium zeigen wiederum grössere Neigung zur Bildung von basischen Salzen als die Elemente der Cer-Gruppe und werden erstere durch Alkalien vor den letzteren gefällt.

Ich habe gefunden, dass die seltenen Elemente unter oft ganz einfachen Verhältnissen mit einigen organischen Säuren oder Salzen derselben Verbindungen einzugehen im Stande sind, die meistens einen basischen Charakter, also geringeren Säuregehalt als die normal zusammengesetzten Salze besitzen. Zirkonium und Thorium geben ausserdem mit Chromsäure oder Kaliumbichromat sehr charakteristische Salze, welche Cer, Lanthan, Didym u. s. w. durchaus nicht zeigen.

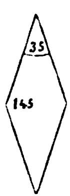
Einige der so erhaltenen Producte sind durch schwere Löslichkeit und Krystallisationsvermögen ausgezeichnet, so dass ihre Abscheidung und Reindarstellung eine sehr leichte ist.

Im Nachfolgenden soll das Verhalten der seltenen Erden zu Chromsäure und Kaliumbichromat, dann zu Natriumacetat und -Formiat, ferner zu den gewöhnlichen organischen Säuren, wie Weinsäure, Citronen- und Äpfelsäure, besprochen werden.

Verhalten gegen Chromsäure und Bichromate. [1]

Wird eine nur wenig freie Säure enthaltende Lösung von Thoriumnitrat [$Th(NO_3)_4$] bei hinreichender Verdünnung einige Zeit mit Chromsäure gekocht, so bildet sich ein prächtig krystallinischer, orangegelb gefärbter Niederschlag von Thoriumchromat, welchen man noch leichter und in grösserer Menge erhält, wenn man statt der Chromsäure Natrium- oder Kaliumbichromat anwendet. Man wäscht das zu Boden fallende Salz ein- bis zweimal durch Decantation mit heissem Wasser und filtrirt. Der Niederschlag ist in Wasser fast unlöslich.

Getrocknet und unter dem Mikroskop betrachtet, erweist sich derselbe als ein Conglomerat von sehr deutlich ausgebildeten, spitzwinkeligen, flachen rhombischen Tafeln von folgender Gestalt:



In mässig concentrirten Mineralsäuren löst sich das Thoriumchromat. Seine Bildung erfolgt nach der Reaction:

$$Th(NO_3)_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O = Th(CrO_4)_2 + 2NaNO_3 + 2HNO_3.$$

Die frei gewordene Salpetersäure löst einen Theil des gebildeten Thoriumchromates, und bei Überschuss von Natriumbichromat wird die entsprechende Menge Chromsäure frei, die ebenfalls theilweise lösend wirkt.

[1] Neutrales Chromat gibt bekannterweise sofort eine Fällung, die so erhaltenen Verbindungen zeigen aber kein krystallinisches Aussehen.



Die Analyse[1] des lufttrockenen Salzes ergibt:

I. 0·5640 *g* gaben bei 130—140° 0·0578 *g* Wasser, 0·1643 *g* Cr_2O_3 und 0·2836 *g* ThO_2.

II. 0·4067 *g* gaben, in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Oxalsäure gerade gefällt und geglüht, 0·2040 *g* ThO_2. Die Chromsäure wird im Filtrat in gewöhnlicher Weise mit unterschwefligsaurem Natrium titrirt. Verbrauch an $^1/_{10}$-Normallösung 46·5 cm^3.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $Th(CrO_4)_2+3H_2O$
	I.	II.	
H_2O	10·25	—	10·42
Cr_2O_3	29·13	28·96	29·34
ThO_2	50·28	50·16	50·965

Cer, Lanthan und Didym bilden, wie schon erwähnt, unter diesen Verhältnissen, d. h. bei Gegenwart von freier Säure, keine Chromate; hingegen wird das Zirkonium durch freie Chromsäure leicht gefällt. Dieser Niederschlag ist flockig und ähnlich orangegelb gefärbt wie das Thoriumchromat; in verdünnten Säuren ist derselbe kaum löslich.

Die Analyse dieses Zirkonchromates ergab Zahlen, die auf eine basische Zusammensetzung des Salzes schliessen lassen, da ein weit höherer Gehalt an Zirkondioxyd (ZrO_2) gefunden wurde, als bei einer normal zusammengesetzten Verbindung zu erwarten war. Es liegt die Vermuthung nahe, dass die Chromsäure durch Wasser entfernt wird, worauf die Analyse von Producten verschiedener Darstellung schliessen lässt. Eine gänzliche Entfernung der Chromsäure war dagegen auch durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht zu erzielen.

[1] Dieselbe wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man mit Natrium- und Kaliumcarbonat schmilzt und die Schmelze in verdünnte Salzsäure aufnimmt, wobei unlösliche weisse Thorerde (ThO_2) zurückbleibt, während das Chrom als Kaliumchromat (K_2CrO_4) in Lösung geht und in bekannter Weise bestimmt wird.

I. 0·4903 *g* bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben 0·3233 *g* ZrO_2 und 0·0741 *g* Cr_2O_3.

II. 0·6504 *g* bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben 0·4277 *g* ZrO_2 und 0·1005 *g* Cr_2O_3.

III. 0·7117 *g* anderer Darstellung bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben 0·4362 *g* ZrO_2 und 0·1380 *g* Cr_2O_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
ZrO_2	65·94	65·76	61·29
Cr_2O_3	15·11	15·45	19·39

Die Summe von ZrO_2 und Cr_2O_3 ist constant; Salze verschiedener Darstellung sind aber, wie erwähnt, nicht gleich zusammengesetzt.

Verhalten gegen Natriumacetat.

Auf Zusatz von Natriumacetat zur Lösung eines Thoriumsalzes bleibt letztere lange Zeit vollkommen klar. Erst beim Kochen tritt ein feinkörniger, schwerer, weisser Niederschlag auf, der sich rasch absetzt und die Eigenschaft besitzt, aus sehr verdünnten Lösungen (0·1%) erst nach längerem Kochen in Form von Flocken auszufallen.

Nach dem Filtriren, Auswaschen u. s. w. stellt dieser Niederschlag ein blendend weisses Krystallpulver dar, welches sich in Wasser fast gar nicht, in concentrirten Mineralsäuren und Eisessig hingegen leicht löst.

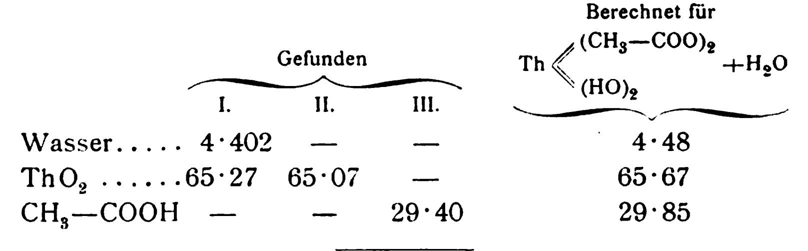
Die Analyse ergab, dass ein basisches Thoriumacetat vorliegt:

I. 0·5361 *g* Substanz gaben, bei 130° getrocknet, 0·0236 *g* Wasser und bei anhaltendem Glühen 0·3499 *g* ThO_2. Das gebildete Thoroxyd ist anfänglich schwarz und nimmt oft erst nach dem Erhitzen im Gebläse eine rein weisse Farbe an.

II. 0·4300 *g* Substanz ergaben geglüht 0·2798 *g* ThO_2.

III. 0·9470 *g* Substanz verbrauchten nach der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zur Neutralisation an $^{2}/_{10}$-Normalkalilauge 23·2 cm^3.

In 100 Theilen:



	Gefunden			Berechnet für $Th\langle^{(CH_3-COO)_2}_{(HO)_2} + H_2O$
	I.	II.	III.	
Wasser.....	4·402	—	—	4·48
ThO_2	65·27	65·07	—	65·67
CH_3—COOH	—	—	29·40	29·85

Cer, Lanthan und Didym werden auch nach längerem Kochen mit Natriumacetat nicht gefällt. Die Bildung des oben besprochenen Thoriumacetates erfolgt auch bei einem Gehalt von 10—15% an Ceritverbindungen; dieselbe gibt uns demnach ein Mittel an die Hand, cerfreies Thoroxyd zu erhalten, was für die Praxis von Bedeutung ist.

Durch Lösen des Thoriumacetates in einer Mineralsäure und Eindampfen der Lösung kann man leicht verlässlich reines Thoriumsalz erhalten und durch eventuelle Wiederholung dieses Processes (etwa Verwandlung des Acetates in das Nitrat und nochmalige Fällung mit essigsaurem Natrium) auch stark mit Cer verunreinigtes Thorium rein darstellen. Dasselbe erwies sich wie eine spectral-analytische Untersuchung ergab als didymfrei.

Wird eine Zirkonlösung mit Natriumacetat gekocht, so bildet sich ein weisser, flockig-gelatinöser Niederschlag, der hartnäckig Wasser zurückhält und bei vorsichtigem Trocknen schliesslich in eine amorphe Masse von harzartiger Consistenz übergeht.

Im Filtrat lässt sich mit den gewöhnlichen Reagentien kein Zirkonium nachweisen.

Das bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz ergab bei der Analyse Zahlen, die gleichfalls einen sehr hohen Gehalt an Zirkondioxyd (ZrO_2), nämlich 67·624% zeigten. Um die Brauchbarkeit der Fällungsmethode durch essigsaures Natrium

in Bezug auf die quantitative Abscheidung des Zirkons aus Lösungen seiner Salze zu erproben, wurde eine Zirkonnitratlösung $[Zr(NO_3)_4]$ von bekanntem Gehalt dargestellt (1 cm^3 = 0·0296 *g* ZrO_2).

10 cm^3 dieser Lösung ergaben nach dem Fällen mit essigsaurem Natrium, heissem Auswaschen u. s. w. und schliesslichem Glühen des basischen Zirkonacetat 0·2932 *g*, ZrO_2 was 99·05% entspricht. Daraus ist ersichtlich, dass die Abscheidung des Zirkons durch essigsaures Natrium in Form von basischem Acetat beinahe quantitativ verläuft und zur Analyse verwendet werden kann.

Das dem Thoriumacetat entsprechende Thoriumformiat konnte bei analoger Darstellung nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten werden, und für diese Thatsache stimmen auch die Analysen von Producten verschiedener Darstellung. Auch bildet sich das Salz schwerer; es fällt erst bei starker Verdünnung und anhaltendem Kochen als ein sehr schwerer, weisser, feinkörniger Niederschlag aus, welcher, wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, aus ganz distincten, schön ausgebildeten, durchsichtigen Hexaëdern besteht.

Analyse:

0·6167 *g* wasserfreier Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxydasbest 0·132 *g* CO_2, 0·0628 *g* H_2O und 0·4795 *g* ThO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Th\langle^{(H-COO)_2}_{(OH)_2}$
C........	5·84	6·73
H	1·13	1·12
ThO_2	77·75	74·16

Die Zahlen, welche das Verhältniss zwischen Thorium und Ameisensäure ausdrücken, liegen zwischen den Werthen 1:2 und 2:3 (etwa 3:5).

Im Gegensatze zu Natriumacetat bildet das Natriumformiat mit Cer, Lanthan, Didym bei Siedehitze und hinreichender Concentration prächtig krystallisirte Salze, die, ausgeschieden und gewaschen, in heissem und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und normale Constitution besitzen.

Ich habe mich speciell mit dem Cerformiat eingehender beschäftigt, da dasselbe stets bei noch so genauer Analyse einen geringern Gehalt an Cerdioxyd ergab als der Theorie entspricht. Die jüngsten Untersuchungen von Schützenberger und Wyruboff[1] über das Atomgewicht des Cers bewogen mich, auf die Sache näher einzugehen. Es handelte sich vor Allem um die verlässliche Reindarstellung eines Cersalzes, zu welchem Zwecke ich den schon von Popp[2] angegebenen Weg, wenn auch in modificirter Weise, einschlug.

Ich fällte in der Hitze mit Natriumacetat und oxydirte mit Bromwasser (nicht, wie Popp, durch Einleiten von Chlor), löste in wenig Salzsäure und fällte die stark verdünnte Lösung abermals mit essigsaurem Natrium und Brom. Dieser Vorgang wurde oftmals (bis siebenmal) wiederholt, das Cerchlorid schliesslich mit Ameisensäure, ein anderer Theil mit Oxalsäure gefällt und dann geglüht.

Es ergaben sich für das Cer bedeutend kleinere, untereinander differirende Atomgewichte, und behalte ich mir vor, auf diesen Gegenstand nach Abschluss der diesbezüglichen Untersuchungen zurückzukommen.

Versetzt man eine Zirkonsalzlösung mit ameisensaurem Natrium, so erfolgt schon bei gelindem Erwärmen die Bildung eines flockigen, weissen, voluminösen Niederschlages und nahezu vollständige Fällung des Zirkoniums.

Die Analysen dieser Verbindung führten zu einem analogen Resultat wie beim Zirkonacetat.

I. 0·4440 *g* der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergaben 0·3390 *g* ZrO_2.

[1] Schützenberger, C. r. Bd. 124, Nr. 10 vom 8. März 1897. Die Abhandlung Wyruboff's ist noch neueren Datums, nur aus einer Mittheilung in der Chemikerzeitung bekannt.

[2] A. 131, 359.

II. 0·6153 *g* getrocknete Substanz verbrauchten (nach Lieben) 30·5 cm^3 $KMnO_4$-Lösung (1 cm^3 = 0·00877 *g* $KMnO_4$).

In 100 Theilen:

	Gefunden
ZrO_2	76·35
H—COOH.......	19·00

Dieses sowie die anderen besprochenen Zirkonsalze entsprechen einem Gemenge von $x.Zr\overset{I.}{\Sigma}_4+y.Zr(OH)_4$, wobei $\overset{I.}{\Sigma}$ das einwerthige Säureradical bedeutet.

Weinsäureverbindungen.

Zum Unterschiede von den vorgenannten Salzen, die durch Fällung mit freier Säure nicht gebildet werden, wirken Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure als solche direct fällend ein. Über ein weinsaures Thorium wurde von Cleve[1] berichtet, welcher dasselbe durch Erhitzen von Thoriumchloridlösung und Weinsäure erhielt. Seine Analyse führt zu der Formel:

$$Th_3(C_4H_4O_6)_4(HO)_4+5H_2O$$

(gefunden C 13·45, H 2·46, ThO_2 54·63).

Ich habe das Salz in analoger Weise dargestellt; es ist ein flockiger weisser Niederschlag, der langsam trocknet und schwer einen bestimmten Krystallwassergehalt ermitteln lässt. Er zeigt in dieser Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit mit gefälltem Thonerdehydrat $[Al(OH)_3]$.

Deshalb wurde erst das bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz zur Analyse verwendet; diese ergibt:

I. 0·5064 *g* gaben nach dem Glühen 0·323 *g* ThO_2.
II. 0·5350 *g* gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxydasbest 0·2660 *g* CO_2 und 0·0672 *g* H_2O. Bei der Verbrennung blieben zurück: 0·3303 *g* ThO_2.
III. 0·6247 *g* gaben 0·3068 *g* CO_2 und 0·0712 *g* H_2O.

[1] Bulletin de la société chimique de Paris, vol. 21, p. 115.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$Th_3(C_4H_4O_6)_4(HO)_4$[1] +5 aq.	$Th(C_4H_4O_7)(HO)_2$[2]
C....	—	13·55	13·39	13·22	11·59
H ...	—	1·39	1·266	2·07	1·45
ThO_2	63·78	61·74	—	54·96	63·77

Wenn man diese von Cleve angenommene Constitution als richtig annimmt, so findet man, wie aus obiger Analyse ersichtlich, einen zu grossen Thorerdegehalt. Bei der von mir supponirten, an zweiter Stelle erwähnten einfacheren Constitutionsformel stimmt der Thoriumgehalt in einem Falle ganz scharf; allerdings finde ich zu viel Kohlenstoff.

Während Cer, Lanthan und Didym durch Weinsäure nicht fallen, verhält sich das Zirkonium ganz ähnlich wie in den früher besprochenen Fällen. Auf Zusatz von Weinsäure zu einer heissen Lösung von Zirkoniumnitrat entsteht sofort wiederum ein weisser, voluminöser, flockiger Niederschlag, welcher im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist, schwer filtrirt und leicht trüb durch das Filter geht. Beim Trocknen wird auch dieser ursprünglich gelatinöse Niederschlag hart und pulverisirbar. Durch die Analyse wurde gefunden, dass auch hier kein constant zusammengesetztes Salz vorliegt (s. o.).

Citronensaures Thorium.

Das Thoriumcitrat wurde nach derselben Methode wie das vorerwähnte Salz mit Citronensäure erhalten und stellt weisse Flocken dar, die ein dichteres Gefüge besitzen als das weinsaure Thorium. Bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser löst sich das Salz theilweise und fällt beim Erhitzen wieder aus.

---

[1] $(OH)_4 \equiv \overset{XII.}{Th_3} \equiv [COO-\overset{II.}{C_2H_2}(OH)_2-COO]_4 + 5$ aq.

[2] $(OH)_2\overset{IV.}{Th}[COO-\overset{II.}{C_2H_2}(OH)_2-COO]$.

Analyse:

I. 0·5000 *g* bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxydasbest 0·3005 *g* CO_2 und 0·0695 *g* H_2O. Bei der Verbrennung bleiben als Rückstand 0·2993 *g* ThO_2.

II. 0·4833 *g* Substanz anderer Darstellung ergaben beim Glühen 0·2898 *g* ThO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $Th.C_6H_6O_8$
	I.	II.	
C	16·39	—	16·44
H	1·54	—	1·37
ThO_2	59·86	59·96	60·27

Obige empirische Formel entspricht folgender Constitutionsformel:

$$\overset{\text{III.}}{C_3H_4(OH)} \begin{matrix} \diagup COO \diagdown \\ -COO- \\ \diagdown COO \diagup \end{matrix} \overset{\text{IV.}}{Th}-HO.$$

Äpfelsaures Thorium.

Dasselbe fällt durch Zusatz von freier Äpfelsäure, $COOH-C_2H_3(OH)-COOH$, nach längerem Kochen als weisser körnig-krystallinischer Niederschlag, der sich rasch absetzt und in Wasser fast unlöslich ist.

Analyse:

0·5450 *g* bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben 0·3060 *g* CO_2 und 0·0700 *g* H_2O. Rückstand nach der Verbrennung 0·3277 *g* ThO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$
C	15·31	16·11
H	1·427	1·61
ThO_2	60·13	59·06

Als Structurformel finden wir:

$$
\begin{array}{l}
\overset{\text{IV.}}{}\diagup\!\!\diagup COO-C_2H_3(OH)-COO \\
OH-Th \\
\overset{\text{IV.}}{}\rangle COO-C_2H_3(OH)-COO \\
OH-Th \\
\diagdown\!\!\diagdown COO-C_2H_3(OH)-COO.
\end{array}
$$

Die Eigenschaften des citronensauren und äpfelsauren Zirkoniums, soferne es mit freier Säure gefällt ist und daher basischen Charakter besitzt, sind denjenigen der früher behandelten Salze ganz analog; auch diese Verbindungen zeigen keine constante Zusammensetzung.

Wie aus den mitgetheilten Thatsachen erhellt, zeigen die oben besprochenen Elemente gegenüber den angewandten Reagentien verschiedenes Verhalten: Zirkonium wird fast vollständig gefällt (quantitative Abscheidung), was beim Thorium meist nicht der Fall ist; die Metalle der Ceritgruppe fallen entweder gar nicht oder unter Bildung von Verbindungen anderer Constitution.

Charakteristisch für Thorium und Zirkonium ist die Bildung basischer Salze mit den organischen Säuren; doch zeigen hier wiederum die Thoriumverbindungen eine constante Zusammensetzung, worauf übrigens schon ihr Aussehen schliessen lässt, während das Zirkonium äusserst leicht verseifbare, gelatinöse Niederschläge liefert, die sich in ihrer Zusammensetzung bei fortwährender Behandlung mit Wasser immer mehr dem Hydrat nähern.

Die benützten Präparate wurden theilweise von der chemischen Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt Görlitz in vorzüglicher Reinheit bezogen, theilweise von mir selbst aus dem Monazitsande dargestellt. Die zu analysirenden Endproducte habe ich durch oftmalige Wiederholung der Operationen gereinigt.

Zur leichteren Übersicht der Reactionen füge ich umstehende Tabelle bei.

Tabelle über das Verhalten der seltenen Erden gegen Reagentien.

	Chromsäure	Kalium- oder Natrium-bichromat	Natriumacetat	Natrium-formiat	Weinsäure	Citronensäure	Äpfelsäure
Thorium	Fällt schwer beim Kochen und unvollständig. Niederschlag orangegelb und deutlich krystallinisch.	Fällt leicht bei Verdünnung in der Siedehitze; unvollständig; unlöslich in Wasser.	Fällt aus nicht allzu verdünnten Lösungen beim Kochen. Weiss, krystallinisch.	Fällt beim Kochen schwer. Weiss, krystallinisch.	Fällt leicht und unvollständig beim Kochen. Weisse Flocken. Löslich in essigsaurem und ameisensaurem Natrium.	Fällt leicht, wie das vorige. Löslich in Natriumacetat und -Formiat.	Fällt beim Kochen als weisser krystallinischer Niederschlag. Löslich in Natriumacetat und -Formiat.
Zirkonium	Fällt ziemlich leicht und vollständig beim Kochen. Niederschlag orangegelb und flockig.	Fällt sehr leicht flockig beim Kochen.	Fällt sehr leicht beim Kochen; vollständig. Weiss, flockig.	Fällt sehr leicht beim Kochen. Weiss, flockig.	Fällt unvollständig, fein flockig. Löslich in Natriumacetat und im Überschuss der Säure.	Fällt leicht als Flocken beim Kochen. Löslich in essigsaurem Natrium und im Überschuss.	Fällt leicht beim Kochen; flockig. Löslich in essigsaurem Natrium und im Überschuss.
Cer	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt aus concentrirten Lösungen unvollständig; schön krystallinisch.	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt nicht.

	Chromsäure	Kalium- oder Natrium-bichromat	Natriumacetat	Natrium-formiat	Weinsäure	Citronensäure	Äpfelsäure
Lanthan	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt aus concentrirten Lösungen unvollständig; schön krystallinisch.	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt nicht.
Didym	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt aus concentrirten Lösungen unvollständig; schön krystallinisch.	Fällt nicht.	Fällt nicht.	Fällt nicht.
Gadolinit-Erden	Fallen nicht.	Fallen nicht.	Fallen schwer aus concentrirten Lösungen.	?	?	?	?

XX. SITZUNG VOM 14. OCTOBER 1897.

Herr Prof. Dr. Carl Gegenbaur in Heidelberg dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Mach überreicht eine von M. U. Dr. Ludwig Mach in Jena ausgeführte Arbeit: »Optische Untersuchung der Luftstrahlen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Innsbruck: »Über die magnetische Nachwirkung bei verschiedenen Feldstärken«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben überreicht eine Arbeit von Dr. Adolf Steuer in Wien, betitelt: »Sapphirinen des Rothen Meeres, gesammelt während der Expedition S. M. Schiff »Pola«, October 1895 bis Mai 1896«.

XXI. SITZUNG VOM 21. OCTOBER 1897.

Herr Eduard Mazelle, Adjunct am astronomisch-meteorologischen Observatorium in Triest, übersendet als Referent der Erdbeben-Commission einen »Bericht über die im Triester Gebiete beobachteten Erdbeben vom 15. Juli, 3. August und 21. September 1897«.

Herr Prof. Dr. Josef Schaffer in Wien überreicht den zweiten Theil seiner »Beiträge zur Histologie menschlicher Organe«.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXII. SITZUNG VOM 4. NOVEMBER 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. I, Heft VI—VII (April bis Juli 1897).

Die officielle Anzeige über das am 25. October l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie, Herrn Prof. Dr. Franz Hofmann in Wien, wurde bereits in der Gesammtsitzung am 28. October zur Kenntniss genommen und dem Beileide über diesen Verlust von Seite der Mitglieder Ausdruck gegeben.

Der prov. Secretär theilt mit, dass laut einer von der wissenschaftlichen Expedition im Rothen Meere an das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) eingelangten telegraphischen Nachricht S. M. Schiff »Pola« am 30. October zu dreitägigem Aufenthalt in Camaran eingelaufen ist, hierauf die Mission nach Massaua fortsetzen wird, und dass sich an Bord des Expeditionsschiffes Alles wohl befinde.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar: Sir Joseph Lister, Präsident der Royal Society in London für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede, und Herr Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Wilhelm v. Bezold in Berlin für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Herr Emil Reinhold in Wien übergibt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: »Bremse-Erfindung«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Franklin Institute of the State of Pennsylvania, The Journal of the Franklin Institute devoted to Science and the Mechanic Arts. Vol. CXLIV, No 859. July, 1897. I. Philadelphia; 8⁰.

U. S. Department of Agriculture (Weather Bureau, Washington), Monthly Weather Review. April, 1897, Washington; 4⁰.

Instituto Geológico de México, Boletin de la Commission Geológica de México, Nums. 1, 2 (1895); 7—9 (1897), México, D. F.; 4⁰.

XXIII. SITZUNG VOM 11. NOVEMBER 1897.

Der prov. Secretär theilt mit, dass laut Telegramm des Commandos S. M. Schiffes »Pola« aus Massaua das Expeditionsschiff am 5. November Mittags im dortigen Hafen zum acht- bis zehntägigen Aufenthalt eingelaufen sei und dass sich an Bord Alles wohl befinde.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (15. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über eine zahlentheoretische Function«.

Ferner überreicht Herr Regierungsrath Mertens eine Abhandlung des Herrn Dr. R. Daublebsky v. Sterneck in Wien, betitelt: »Empirische Untersuchung über den Verlauf der zahlentheoretischen Function $\sigma(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \mu(x)$ im Intervalle von 0 bis 150000«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. H. Benndorf: »Über das Verhalten rotirender Isolatoren im Magnetfelde und eine darauf bezügliche Arbeit A. Campetti's«.

XXIV. SITZUNG VOM 18. NOVEMBER 1897.

Der prov. Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Dr. Julius Zellner in Ratibor: »Über die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure« vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Ernst Strassmann: »Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und auf Propionaldehyd«.

Das w. M. Prof. Dr. H. Weidel überreicht zwei im I. chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführte Arbeiten:

1. »Über das Morin und die Constitution der Flavon- und Flavonolderivate« von J. Herzig.
2. »Studien über die Bestandseite des Guajakharzes« (I. Abhandlung) von J. Herzig und F. Schiff.

Herr Prof. Dr. Carl Diener überreicht eine Abhandlung: »Die Äquivalente der Carbon- und Permformation im Himalaya«.

Herr Dr. Carl Graf Attems in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »System der Polydesmiden«.

Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und auf Propionaldehyd

von

Dr. **Ernst Strassmann.**

Aus dem Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Fiquet und Bechert[1] haben gezeigt, dass die Cyanessigsäure mit Aldehyden unter Bildung ungesättigter Nitrilsäuren Condensationen eingeht, obwohl man zunächst, wie bei der ähnlichen Einwirkung von Aldehyden auf Malonsäure, Oxynitrilsäuren erwarten sollte. Fiquet[1] hat vor allem das Product aus Benzaldehyd und Cyanessigsäure untersucht, dabei auch kurz der ähnlichen Einwirkung dieser Säuren auf Acetaldehyd gedacht, während Bechert[2] die Reaction zwischen Cyanessigsäure und Salicylaldehyd beschreibt.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahm ich es, die Condensation von Cyanessigsäure einerseits mit Isovaleraldehyd, anderseits mit Propionaldehyd zu studiren, während Herr Braun im hiesigen Laboratorium das Product aus Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd darstellte, worüber die Abhandlung bereits erschienen ist.[3]

I. Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd.

Der Isovaleraldehyd, den ich zur Reaction verwandte, wurde durch Oxydation des Isoamylalkohols (Siedepunkt 131—32° C.) mittelst Chromsäuregemisches nach der Methode,

---

1 Bull. soc. chim. [3] 7. [11—13.]

2 Chem. Centralblatt LXV, 2. Bd., S. 364.

3 Monatshefte der Chemie, XVII, S. 218.

die zuletzt Kohn[1] genau beschrieben hat, bereitet. Derselbe zeigte einen Siedepunkt von 90—94° C. Es wurden zur Darstellung der neuen Verbindung äquimoleculare Mengen von Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd (mit geringem Überschusse des letzteren) im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade 5—6 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dickflüssige, stark fluorescirende Flüssigkeit beim Ausspülen mit etwas Wasser verdünnt und die Säure mit festem Natriumcarbonat gesättigt. Über dem Wasser blieb danach eine geringe Menge von dickem, dunkel gefärbten Öle zurück, das sich als theilweise unveränderter Isovaleraldehyd, theilweise harziges Condensationsproduct desselben erwies. Aus der vom Unlöslichen befreiten wässerigen Lösung fiel beim Ansäuern ein Öl aus, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der etwa unverändert gebliebenen Cyanessigsäure mit Wasser gewaschen, hierauf der Äther verjagt, und das zurückbleibende, hellgelbe, zähe Öl über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt. Nach kurzer Zeit erstarrte es zu einer harten, gelblichen Krystallmasse, noch schneller, wenn die Säure vorher im Vacuum durch Erwärmen auf circa 80° C. getrocknet worden war. Der Krystallbrei wurde nach vorhergegangenem Absaugen und Abpressen aus Ätherligroin umkrystallisirt. So erhielt ich sehr schöne weisse Nadeln, welche getrocknet den Schmelzpunkt von 53° zeigten. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute, aber noch besser, wenn man, was bei späteren Darstellungen geschah, das Gemenge der angewandten Körper unter Rückfluss in einem Salzwasserbade vom Siedepunkte 106° 1—2 Stunden erhitzt und dann wie oben behandelt.

Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

I. 0·1019 *g* der Säure gaben 0·0627 *g* H_2O und 0·2343 g CO_2.

II. 0 1512 *g* gaben bei 753 *mm* Druck und 19·3° C. 13 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_8H_{11}NO_2$
H	6·83	—	7·19
C	62·67	—	62·74
N	—	9·77	9·15

[1] Monatshefte der Chemie, XVII, S. 128.

Die Säure ist in Wasser nicht schwer, in Äther sehr leicht, in Ligroin schwer löslich; an der Luft zerfliessen rasch die Krystalle. Brom wurde auch bei längerem Umschütteln von der gelösten Säure nicht entfärbt. Das Silbersalz wurde sowohl durch Kochen mit Silberoxyd, wie auch durch Fällen mit Silbernitrat aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung darzustellen versucht, ist aber so zersetzlich, dass es einen viel zu hohen Silbergehalt ergab.

Das Kalksalz der neuen Säure wurde zunächst durch Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates bis zur Hautbildung zu erhalten gesucht, es blieb aber auf diese Weise nur eine gelbe, gelatinöse Masse zurück, indem sich wahrscheinlich das Salz durch das lange Erwärmen mit Wasser zersetzte. Ich liess daher die wässerige Lösung des Salzes nach dem Abfiltriren vom überschüssigen Calciumcarbonat im Vacuum über Schwefelsäure abdunsten. Dabei fiel das Kalksalz in weissen, strahlenförmigen Krystallen aus; die gut zwischen Filtrirpapier abgepressten Krystalle unterzog ich zunächst einer Krystallwasserbestimmung. Ich lasse die Zahlen der Analysen folgen:

I. 0·398 *g* Salz verloren über Schwefelsäure und beim Erhitzen im Toluolbade 0·0432 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}O_2N)_2Ca+2^1/_2H_2O$
H_2O	10·85	11·56

II. 0·3548 *g* des getrockneten Salzes gaben 0·0565 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}O_2N)_2Ca$
Ca	11·38	11·63

Die Analysen stimmen also auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{11}NO_2$, was bedeutet, dass die einer Aldolcondensation entsprechende Oxysäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CH_2-CHO+CH_2 \langle \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CH_2-CH(OH)-CH \langle \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} .$$

wenn sie überhaupt intermediär entsteht, sofort durch Wasserabspaltung in die ungesättigte Nitrilsäure übergeht.

Die entstandene Säure wäre demnach als ein Halbnitril einer zweibasischen ungesättigten Säure aufzufassen. Um diese zu erhalten, wurden 10 *g* Substanz mit einer 10% wässerigen Kalilauge (4KOH auf 1 Mol. Säure) unter Rückfluss in einem Luftbade erhitzt. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis kein Ammoniak mehr entwich, was ziemlich lange dauerte. Nach dem Erkalten war über dem Wasser eine Ölschichte bemerkbar, was schon auf eine Zersetzung deutete. In der That erwies sich dieses Öl bei der Destillation als Isovaleraldehyd und seine beiden Condensationsproducte, die Kohn[1] durch Einwirkung von Kalilauge auf den Aldehyd erhalten hatte: ein bei 187° C. übergehender ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und der um circa 60° höher übergehende Körper $C_{10}H_{20}O_2$. Die alkalische Lösung der entstandenen Säuren wurde ziemlich stark eingedampft, hierauf angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Vertreibung des letzteren blieb ein dickes gelbes Öl von stark saurer Reaction zurück; dasselbe wies erst nach mehreren Tagen undeutliche Krystalle auf. Beim Erhitzen des Productes spaltete sich unter lebhaftem Aufschäumen Kohlensäure ab, und bei weiterer Destillation ging in der Hauptmenge bei 118° Essigsäure über, worauf das Thermometer noch bis gegen 240° stieg, bei welchem Punkte ein wenig einer unangenehm riechenden Säure überging. die mit der aus dem oben erwähnten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ durch spontane Oxydation leicht entstehenden Säure identisch sein dürfte. Durch das Abspalten der Kohlensäure und Auftreten der Essigsäure war aber erwiesen, dass vor allem Malonsäure entstanden ist; die Verseifung der Nitrilsäure in die entsprechende zweibasische Säure gelingt also nicht, vielmehr

[1] Monatshefte der Chemie, XVII, S. 127.

spaltete die Kalilauge die Säure in Ammoniak, Isovaleral und Malonsäure.

Das der Nitrilsäure entsprechende Nitril.

Da die Nitrilsäure ein Abkömmling der Cyanessigsäure ist, so konnte man erwarten, dass sie so wie diese beim Erhitzen durch Kohlensäureabspaltung in das entsprechende Nitril übergeht. Es wurden zu diesem Zwecke 20 *g* der Säure geschmolzen und am Rückflusskühler auf dem Drahtnetze erhitzt. Schon bei einer Temperatur wenig über 100° entweicht Kohlensäure unter heftigem Aufschäumen, wobei das Öl sich dunkelroth färbt. Nachdem die Kohlensäureblasen nachgelassen, wurde das Product der Destillation unterworfen. Es ging bei 170—180° eine farblose, widrig riechende Flüssigkeit über, doch blieb im Destillationskölbchen eine nicht unbedeutende Menge dunkel gefärbten Harzes zurück, so dass die Ausbeute an entstandener Verbindung kaum die Hälfte der theoretisch berechneten beträgt. Manchmal, nicht immer, wurde gegen Schluss der Destillation ein Sublimiren weisser Krystalle im Halse des Kölbchens bemerkt, die wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnten, aber vielleicht Polymere des Nitrils vorstellen. Auch im luftverdünnten Raume spaltet die Nitrilsäure Kohlensäure ab. Das auf diese Art erhaltene Destillat wurde getrocknet und dann der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Ich erhielt hiebei eine unter einem Drucke von 18 *mm* bei 80° constant siedende, wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke ihren Siedepunkt bei 175° (corr.) zeigte. Ich ermittelte die Zusammensetzung durch Elementaranalyse:

I. 0·1413 *g* gaben 0·1278 *g* H_2O und 0·4018 *g* CO_2.
II. 0·1239 *g* gaben bei 756 *mm* Druck und 17·5° C. 14·3 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{11}N$
	I	II	
H	10·05	—	10·09
C	77·54	—	77·06
N	—	13·05	12·84

Die Zahlen stimmen also für ein Isoheptennitril.

Das Dibromid des Nitrils.

Das Nitril addirt begierig Brom. 5 *g* Nitril wurden in der 20fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, und Brom tropfenweise unter Eiskühlung in die Lösung eingetragen, bis die Tropfen auch bei längerem Umschütteln nicht mehr entfärbt wurden. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff durch einen anhaltenden Luftstrom verjagt, und es blieb eine röthliche Flüssigkeit zurück, die aber weder im Vacuum noch bei einer Abkühlung auf —10° krystallisiren wollte. Erst durch feste Kohlensäure wurde sie plötzlich zum Erstarren gebracht. Der Krystallbrei wurde schnell auf Thonplatten gestrichen, auf welchen er in glänzenden, schönen Kryställchen zurückblieb. Diese wurden mehrmals aus Ätherligroin umkrystallisirt, und auf diese Weise erhielt ich perlmutterglänzende, weisse Plättchen. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 67° C. Die Brombestimmung gab Zahlen, die auf das Dibromid $C_7H_{11}NBr_2$ stimmten:

0·2118 *g* gaben 0·2989 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}NBr_2$
Br.........	60·05	59·48

Verseifung des Nitrils mit KOH.

Um das Nitril zu verseifen, wurden 5 *g* desselben mit einer 10⁰/₀ wässerigen Kalilauge im Verhältnisse: 3 Moleküle KOH auf 1 Molekül Nitril unter Rückfluss gekocht. Nach circa 12stündigem Kochen war ein Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen. Der grösste Theil des im Wasser fast unlöslichen Nitrils war bald verschwunden, aber ein geringer Schimmer von Öl war auch nach längerem Kochen auf dem Wasser zu bemerken. Es wurde nun zunächst das etwa unverändert gebliebene Cyanid durch Destilliren mit Wasserdämpfen entfernt, hierauf die alkalische Lösung angesäuert und die freien Säuren durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende, stark saure Öl wurde

mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging ziemlich schnell mit den Dämpfen eine flüchtige Säure über; nachdem die übergehenden Tropfen bereits neutral reagirten, wurde unterbrochen und das wässerige getrübte Destillat mit Äther mehrmals geschüttelt. Aus dem Auszuge erhielt ich ein fast farbloses Öl, das ich durch Destillation im Vacuum reinigte. Ich erhielt so eine reine, brenzlich riechende Säure, die unter gewöhnlichem Drucke bei 216—17° (corr.) constant siedete. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

0·1801 *g* gaben 0·1491 *g* H_2O und 0·4342 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
H	9·19	9·38
C	65·76	65·62

Die Säure, welche Brom addirte, war demnach als eine Isoheptensäure anzusprechen. Es war nur noch zu entscheiden, an welcher Stelle die doppelte Bindung sich befindet, obwohl schon der Siedepunkt von 216° C. es wahrscheinlich machte, dass die Säure mit der von Zanner[1] aus Isopropylparaconsäure dargestellten βγ-Isoheptensäure identisch sei. Um aber ganz sicher zu sein, wollte ich die Stelle der doppelten Bindung nachweisen. Dies konnte ich leicht mit Zuhilfenahme der Mittheilungen, die Fittig und seine Schüler in den Abhandlungen einerseits über Lactone und Lactonsäuren,[2] anderseits über die Umlagerung von einbasisch ungesättigten Säuren[3] darlegten. Nach Fittig nämlich geht jede βγ-ungesättigte Säure bei kurzem Erhitzen mit einer Schwefelsäure von ganz bestimmter Concentration (1 Volum conc. H_2SO_4 auf 1 Volum H_2O) fast quantitativ in das isomere Lacton über, während die αβ-ungesättigten Säuren unverändert bleiben. Ein Theil der Säure wurde daher auf diese Weise behandelt, indem ich das Gemisch am Rückflusskühler erhitzte. Dabei bemerkte ich, ebenso wie Zanner, eine dunkelrothe, für die Lactonbildung

[1] Annalen der Chemie, 255, S. 86.
[2] Annalen der Chemie, 255, S. 1.
[3] Annalen der Chemie, 283, S. 47.

charakteristische Färbung und, dass auch bei längerem Kochen sich nicht die ganze Ölschichte löste. Nach dem Erkalten wurde die etwa unveränderte Säure mit Natriumcarbonat gesättigt, das Lacton mit Äther ausgeschüttelt und die noch unveränderte Säure nochmals wie oben behandelt; auf diese Weise wurde fast die gesammte Menge der angewandten Säure in eine neutral reagirende, bei 222—23° siedende Flüssigkeit verwandelt, die sowohl durch diesen Siedepunkt, als auch durch die charakteristischen Lactonreactionen sich mit dem von Zanner[1] beschriebenen Isoheptalacton $C_7H_{12}O_2$ identisch erwies, wodurch zugleich auch die βγ-Doppelbindung in der durch Verseifung entstandenen Säure bewiesen war, was mir besonders bemerkenswerth erscheint.

Da aber nach Fittig's[2] Angabe sowohl beim Kochen der α, β-ungesättigten einbasischen Säuren mit Kalilauge, als auch bei demselben Processe mit den βγ-Isomeren nichtflüchtige β-Oxysäuren entstehen, denen Fittig eine intermediäre Bedeutung zuschreibt, suchte auch ich dieselbe zu erhalten; es wurden daher in dem Rückstande nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren zunächst die etwaigen Spuren von Schwefelsäure durch einige Tropfen Barytwasser neutralisirt; die dadurch getrübte stark saure Lösung wurde filtrirt und durch Eindampfen concentrirt. Nach dem Erkalten trübte sie sich, und wurde die Säure durch Äther ausgeschüttelt. Bei freiwilliger Verdunstung des Äthers blieb eine gelblichweisse harte Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde nach Fittig's und Feurer's[3] Angaben aus Ätherligroin umkrystallisirt, wobei ich eben so wie diese reine weisse Blättchen erhielt. Die Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 63—64° C. und wurde durch die Elementaranalyse identificirt:

0·1266 *g* gaben 0·1077 *g* H_2O und 0·2625 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_3$
H	9·45	9·58
C	57·41	57·53

[1] Annalen der Chemie, 255, S. 94—95.

[2] Annalen der Chemie, 283, S. 58.

[3] Annalen der Chemie, 283, S. 143.

Die Verseifungsproducte des Nitrils $C_7H_{11}N$ mit Kalilauge sind also die βγ-Isoheptensäure und die β-Oxyisoheptylsäure.

Verseifung des Nitrils mit Salzsäure.

10 *g* des Nitrils wurden mit dem vierfachen Volumen rauchender Salzsäure in einer Röhre eingeschmolzen. Bei längerem Umschütteln und Stehenlassen in der Kälte löste sich das Öl bis auf eine minimale Schichte in der Salzsäure, vielleicht unter intermediärer Bildung des Amidchlorhydrates. Bei 2—3stündigem gelinden Erwärmen im Wasserbade schied sich ein röthlich gefärbtes Öl aus. Beim Erkalten des Rohres fiel ein weisser, voluminöser Niederschlag von Chlorammonium aus, was die eingetretene Verseifung anzeigte. Der Röhreninhalt wurde nun mit Wasser sehr stark verdünnt und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. Es gingen mit dem Wasser sauer reagirende Öltropfen über. Das Destillat wurde, um das etwa entstandene Lacton zu isoliren, mit Pottasche neutralisirt und mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat stehen gelassen, filtrirt und der Äther verjagt. Es blieb eine nur schwach gelb gefärbte, geringe Menge Öl zurück, das wiederum mit Pottasche behandelt und sodann im luftverdünnten Raume destillirt wurde. Es ging unter einem Drucke von 19 *mm* als farblose Flüssigkeit zwischen 110—115° über. Dieselbe zeigte alle charakteristischen Lactonreactionen und hatte auch denselben Geruch wie das schon früher erwähnte Isoheptolacton. Die Resultate der Elementaranalyse waren:

0·2042 *g* gaben 0·1741 *g* H_2O und 0·5042 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C	67·34	65·62
H	9·56	9·38

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt, der auch gelegentlich anderer Bereitungen desselben Productes beobachtet wurde, scheint von einer Verunreinigung mit dem Nitril $C_7H_{11}N$ herzurühren; bei der geringen Ausbeute war aber eine weitere Reinigung nicht mehr möglich.

Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde das, wie oben erwähnt, mit Pottasche gesättigte Destillat der Verseifungsproducte wieder angesäuert. Die mit Äther ausgezogene Säure erwies sich bei ihrer Destillation als die bei 215—16° siedende βγ-Isoheptensäure, die schon früher erhalten wurde. Man hätte erwarten können, dass sich die Säure beim Erwärmen mit Salzsäure reichlicher in das Lacton umwandeln werde, allein auch Zanner[1] gibt an, dass die βγ-Isoheptensäure beim Kochen mit Salzsäure nur theilweise in ihr neutrales Isomeres übergeht.

Bei der Verseifung des Nitrils entsteht sowohl mit Kalilauge, als auch mit Salzsäure eine ungesättigte Säure, die die doppelte Bindung an der βγ-Stelle hat. Das Nitril wäre also, wenn keine Umlagerung stattfindet, als das βγ-Isoheptennitril mit der Constitutionsformel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH-CH=CH-CH_2-CN$$

anzusehen; dies glaube ich durch meine Versuche so ziemlich sicher gestellt zu haben.

Für die Nitrilsäure selbst den Ort der doppelten Bindung festzustellen, halte ich mich dagegen nicht berechtigt, ebenso wie es Fiquet und Braun in Schwebe lassen. Jedenfalls kommt dieser Säure eine der beiden folgenden Formeln zu:

I.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH-CH_2-\underset{\beta}{CH}=\underset{\alpha}{C} <\!\! \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix}$$

II.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH-\underset{\gamma}{CH}=\underset{\beta}{CH}-CH <\!\! \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix}.$$

II. Cyanessigsäure und Propionaldehyd.

Auch bei der Ausführung dieser Reactionen wurden äquimolekulare Mengen von Cyanessigsäure und Propionaldehyd (Siedepunkt 49°) in eine Röhre eingeschmolzen und im Wasserbade erwärmt. Die Temperatur wurde allmälig bis 85° gesteigert

[1] Annalen der Chemie, 255, S. 92.

und auf diesem Punkte 4—5 Stunden erhalten. Nach dem Erkalten war im Rohre ein dickflüssiges, tiefbraunes Öl zu sehen; dasselbe fluorescirte stark und erschien im durchscheinenden Lichte rubinroth. Beim Öffnen des Gefässes war ein starker Geruch nach dem von Lieben und Zeisel beschriebenen Methyläthylacrolein zu bemerken, was auf secundäre Condensationen deutete. Der Röhreninhalt wurde in wenig Wasser gespült und die Säuren mit Natriumcarbonat gesättigt. Es blieb über dem Wasser eine nicht unbeträchtliche Schichte eines rothbraunen Öles zurück, das mittels Äther entfernt wurde. Die wässerige Lösung war, wenn auch wenig Wasser ursprünglich zugesetzt worden war, stark gelb gefärbt und musste öfters mit Äther durchgeschüttelt werden, um sie nur halbwegs von anhaftendem Harze zu befreien. Am besten gelingt dies, wenn man die neutrale Flüssigkeit mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert und hierauf mehrmals mit Äther auszieht. Hierauf wurde stark sauer gemacht, wobei milchige Trübung im Wasser eintrat, und die freien Säuren wurden mittelst Äthers vom Wasser getrennt. Nach Vertreibung des ersteren blieb ein dickes gelbgefärbtes Öl zurück, dessen Menge aber weit hinter der theoretisch berechneten zurückblieb. Schüttelte ich die saure Lösung sehr oft mit Äther aus, so waren die letzten Partien fast reine Cyanessigsäure. Das zuerst gewonnene gelbe Öl wurde im Vacuum durch Erwärmen auf 100° und über Schwefelsäure getrocknet. Erst nach einigen Tagen begann die Substanz zu krystallisiren. Die entstandene Säure schien demnach nicht rein zu sein und vor allem unveränderte Cyanessigsäure zu enthalten. Dass sich ungefähr die Hälfte des Propionaldehydes der Reaction entzogen hatte, bewies das beträchtliche Auftreten von Methyläthylacrolein, das ich durch seinen richtigen Siedepunkt (137°) erkannte, so wie der harzige Rückstand.

Auch verschiedene andere Versuchsbedingungen führten zu keinem besseren Resultate. Um also die neue Verbindung analysenrein darzustellen, versuchte ich, da die Löslichkeit der Cyanessigsäure von der der neuen Säure nicht sehr verschieden zu sein schien, die beiden Säuren durch partielles Freimachen zu trennen; ich nahm dabei an, dass die neue Verbindung als

die schwächere Säure zuerst frei werden sollte. Die mit Äther zuerst ausgezogenen Partien erstarrten, vom Lösungsmittel befreit, bald zu einer gelblichweissen Krystallmasse, die mittleren Antheile krystallisirten nur schwer, während die letzten Fractionen wieder leicht fest wurden.

Die zuerst gewonnene Säure wurde von dem anhaftenden Öle durch Absaugen befreit, mit Ätherligroin nachgewaschen und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umkrystallisirt. Ich erhielt so, wenn auch in geringer Ausbeute, schöne, weisse Krystallblättchen, die ich abpresste und über Schwefelsäure im Vacuum trocknete. Die neue Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 64—65°. Im Wasser war sie leicht, in Äther sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. An der Luft ist sie ungemein hygroskopisch. Brom wird von der in Schwefelkohlenstoff gelösten Verbindung selbst bei längerem Stehenlassen nicht entfärbt. Die Elementaranalysen lieferten die Zahlen:

I. 0·1850 *g* gaben 0·0911 H_2O und 0·3878 *g* CO_2.

II. 0·2546 *g* gaben bei 750 *mm* Druck und 16° C. 26 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_7NO_2$
	I	II	
H	5·47	—	5·60
C	57·17	—	57·60
N	—	11·74	11·20

Es war also durch die Condensation von Cyanessigsäure mit Propionaldehyd eine ungesättigte Nitrilsäure entstanden, der nach den schon im ersten Abschnitte dargelegten Erörterungen eine der beiden Formeln zukommen müsste:

I.

$$CH_3-CH_2-CH=C\langle{}^{CN}_{COOH}$$

II.

$$CH_3-CH=CH-CH\langle{}^{CN}_{COOH}.$$

Auch hier wurde das primäre Entstehen einer Aldolsäure $C_6H_9NO_3$ nicht bemerkt.

Behufs Verseifung der Nitrilsäure wurden 10 *g* derselben mit einer 10% Kalilauge (4 KOH auf 1 Mol. Säure) im Luft-

bade unter Rückfluss erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die Flüssigkeit war nach dem Erkalten dunkelgelb gefärbt und von einer schwachen Ölschichte bedeckt. Dieselbe wurde nach Ausschütteln mit Äther und Verjagen des letzteren als dickflüssige Substanz erhalten, die bei der Destillation etwas Propionaldehyd und Methylacrolein unter Zurücklassung eines schwarzen Harzes gab. Die durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther vom zäh anhaftenden Öle befreite wässerige Lösung wurde stark eingedampft, hierauf nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Äther nochmals geschüttelt, nach Trennung von demselben stark sauer gemacht, und die freigewordene Säure mittelst eines Schacherl'schen Ätherextractionsapparates ausgezogen. Ich erhielt so ein hellgelbes, stark saures Öl, das über Schwefelsäure im Vacuum sofort zu schön ausgebildeten Krystallen erstarrte. Durch Abpressen und Umkrystallisiren gelangte ich zu reinen weissen Krystallen. Diese Säure erwies sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt (129°), als auch durch ihr Verhalten beim Erhitzen als Malonsäure. Die dabei entstehende Essigsäure wurde durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz überführt, welches bei der Bestimmung die richtigen Zahlen ergab:

0·1466 *g* trockenes Salz gaben 0·0944 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·39	64·67

Also auch die Nitrilsäure $C_6H_7NO_2$ wurde durch wässerige Kalilauge in Ammoniak, Aldehyd und Malonsäure zerlegt.

Verhalten der Nitrilsäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen gegen 100° spaltet die Nitrilsäure unter Aufschäumen Kohlensäure ab und färbt sich dabei dunkelroth. Da ich ganz reine Säure nach dem oben beschriebenen Verfahren nur in geringer Ausbeute erhielt, konnte ich zu diesen Versuchen nie eine solche benützen. Ich hatte daher mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass neben dem aus der Nitrilsäure $C_6H_7NO_2$ entstandenen Nitrile sich auch stets aus der beigemengten Cyanessigsäure Methylcyanid bildete. Bei den Destillationen erhielt

ich zunächst bei 81° Acetonitril, während dann das Thermometer bis 130° stieg, und zwischen 130—150° eine grössere Fraction überging. Bei rapid steigendem Quecksilberfaden gingen sodann wenige Tropfen eines dicken, gelben Öles über und zum Schlusse zeigte sich auch hier das Sublimiren eines weissen Körpers in geringer Menge, der polymerisirtes Nitril sein dürfte. Im Kölbchen blieb mehr als die Hälfte des ursprünglichen Inhaltes als dunkelgefärbtes Harz zurück. Die Fraction zwischen 130—150° wurde mit Chlorcalcium getrocknet, wobei die anfangs farblose Flüssigkeit am Lichte sich dunkel färbte. Nach mehreren fractionirten Destillationen erhielt ich als Hauptmenge ein zwischen 147—150° unter gewöhnlichem Drucke übergehendes Product von widrigem, betäubendem Geruche. Die farblose, wasserhelle Flüssigkeit addirte begierig Brom. In Wasser ist sie schwer, ebenso in Schwefelkohlenstoff, in Äther leicht löslich. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

0·1034 *g* gaben 0·0795 *g* H_2O und 0·2809 *g* CO_2

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_7N
H	8·54	8·64
C	74·09	74·07

Es war also aus der Nitrilsäure ein ungesättigtes Pentennitril C_5H_7N entstanden. Ob dasselbe eine α, β-, oder eine β, γ-ungesättigte Verbindung ist, könnte vielleicht die Verseifung des Nitrils entscheiden. Allein wegen der zu geringen Ausbeute an diesem Körper konnte ich diese Untersuchungen noch nicht zu Ende führen und muss dies noch einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

Diese Mittheilungen will ich aber nicht schliessen, ohne auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Lieben für die vielen förderlichen Rathschläge, die er mir bei meinen Untersuchungen zutheil werden liess, meinen wärmsten Dank abzustatten.

Über das Morin und die Constitution der Flavon- und Flavonolderivate

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Schon vor einiger Zeit[1] habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass mit der Entscheidung über die unsichere Formel des Morins ($C_{13}H_8O_6$ oder $C_{15}H_{10}O_7$) möglicherweise die Constitution dieses Körpers gegeben sein wird, da es dann entweder ein Isomeres des Maclurins oder ein Analogon des Quercetins sein könnte. Allerdings müsste auch sonst ein analoges Verhalten constatirt werden.

Seither hat W. G. Perkin[2] durch das Studium der Halogenwasserstoff-Verbindungen die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Morin wahrscheinlich gemacht.

Perkin[3] hat aber das Studium des Morins noch weiter fortgesetzt und kommt zu dem Resultate, dass er dem Morin eine dem Quercetin vollkommen analoge Constitutionsformel ertheilt.

Quercetin   Morin

Unterdessen habe ich mit einigen Unterbrechungen das Studium dieser Substanz weiter verfolgt und möchte das Resultat desselben der Öffentlichkeit übergeben. Vorerst muss ich aber zum besseren Verständniss der weiteren Betrachtungen einige

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, S. 683.

[2] Transact. of the Chemical Soc. 1895, 649.

[3] Transact. of the Chemical Soc. 1896, 792.

allgemeine Thatsachen vorausschicken, respective wieder in Erinnerung bringen.

Die Erkenntniss der Constitution der Flavonolderivate geht logisch von dem bestbekannten Körper dieser Classe, dem Fisetin, aus, und können wir dabei den Analogieschluss von den ähnlichen Eigenschaften auf die gleiche Configuration nicht entbehren. Ganz besonders muss betont werden, dass der Rest der Glycolsäure nur beim Fisetin von mir nachgewiesen wurde. In allen anderen Fällen hingegen ist die Bildung der Glycolsäure bei der Zersetzung mit Alkalien nur per analogiam erschlossen worden. Die bereits in einige Handbücher übergegangene Angabe, dass Quercetin u. s. w. bei dem Abbau mittelst Alkali unter Anderem auch Glycolsäure liefern, ist also unrichtig.

Bei den bisher von mir untersuchten Flavonolderivaten fällt dieses kleine hypothetische Moment in der Beweisführung nicht so sehr ins Gewicht, weil in der That die Analogie in dem Verhalten dieses Körpers und dem Fisetin eine so weitgehende ist, dass hier derartige Schlüsse vollkommen berechtigt erscheinen.

Ganz anders steht die Sache aber beim Morin, und ich muss gestehen, dass selbst die Arbeit von Perkin zur Vermehrung der Fälle ähnlichen Verhaltens nicht eben viel beigetragen hat. Hingegen kann man eine Reihe von Reactionen namhaft machen, in welchen das Morin und die Flavonolderivate ganz verschiedene Eigenschaften zeigen.

In erster Linie wäre hier das äussere Aussehen der Substanzen zu nennen. Während die bisher studirten Flavonolderivate gelb sind, kann man das Morin mit der grössten Leichtigkeit fast weiss erhalten. Dies ist mir auf verschiedene Weise gelungen, und zwar entweder durch consequentes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mit Hilfe von Thierkohle oder noch leichter durch Behandeln mit Bleizucker und Schwefelwasserstoff und nachheriges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Auch der Weg durch die Halogenwasserstoffverbindung liefert ein fast weisses Präparat.[1]

---

[1] Zu diesen Versuchen bin ich durch die Thatsache angeregt worden, dass ein Morin, welches im Nachlasse weiland Prof. Benedikt's gefunden wurde, nahezu weiss war.

Merkwürdigerweise ergab ein Färbeversuch von Dr. L. Schnell[1] weder qualitativ noch quantitativ einen Unterschied zwischen dem Färbevermögen des gelben Morins von Geigy und des von mir dargestellten fast weissen Präparates.

Eine weitere Ausnahme in dem Verhalten bildet das Morin insofern, als es nicht möglich ist ein krystallinisches Acetylderivat zu erhalten, während bei den Quercetinderivaten die entsprechenden Producte sehr gut krystallisiren. Die Krystallisationsfähigkeit ist so eminent, dass der Weg der Reinigung durch die Acetylderivate von mir sehr häufig in Anwendung gebracht wurde.

Alle gut studirten Flavonolkörper liefern mit Brom in Eisessig Bibromderivate, das Morin dagegen ein Tetrabromproduct. Ausserdem sind bei den Flavonolen die Bromderivate viel intensiver gelb gefärbt als die Substanzen selbst, beim Morin aber ist das Tetrabromproduct nahezu farblos zu erhalten.

Endlich kennen wir beim Morin eine sehr interessante Reaction, die bisher bei den Quercetinderivaten noch nie beobachtet wurde. Morin gibt mit Brom in alkoholischer Lösung behandelt den Äthyläther des Tetrabrommorins, während Quercetin bei dieser Reaction keine greifbaren krystallinischen Producte liefert, vielmehr einer tiefgehenden Zersetzung zu unterliegen scheint.

Die eben erwähnten Differenzen im Verhalten können wie immer beurtheilt werden, aber jedenfalls mahnen sie zu einer grösseren Vorsicht, zumal auch beim Morin der Rest der Glycolsäure nicht nachgewiesen wurde und ausserdem eine ganze Reihe von Constitutionsformeln den bisher beim Morin gefundenen Thatsachen Genüge leisten, wie z. B.

oder

[1] Mittheilungen des Technolog. Gewerbemuseums, 1897.

Es entsteht hier zum ersten Mal bei dem analytischen Studium der natürlichen gelben Farbstoffe die Frage, ob wir denn überhaupt berechtigt sind, von Körpern, die bei gleichartiger Configuration doch verschiedene Phenol- und Säurereste enthalten, eine vollkommene Ähnlichkeit im Verhalten vorauszusetzen. Präciser gefasst, handelt es sich bei dieser Frage um eine chemische Charakterisirung der Flavonolderivate, aus welcher zu ersehen sein müsste, welche Eigenschaften dieser Körperclasse als bleibende zukommen müssen, zum Unterschied von den Reactionen, die nur von der Natur des Phenol- und Säurerestes abhängig sind.

Die Beantwortung dieser Frage ist bei den Flavonderivaten beinahe noch dringender als bei den Flavonolabkömmlingen. Hier sind in der letzten Zeit von Friedländer[1] und seinen Schülern auf synthetischem Wege zahlreiche Körper dargestellt worden, die sie als nach Schema I constituirt betrachten, obwohl sie sich untereinander sehr verschieden verhalten und auch dem typischen Flavonkörper, dem Chrysin, gegenüber bedeutende Differenzen aufweisen. Diesen Umstand macht auch Kostanecki[2] gegen die Auffassung von Friedländer geltend, und erachtet diese Substanzen als im Sinne des Schemas II zusammengesetzt, dessen Möglichkeit übrigens auch Friedländer in Erwägung gezogen hat.

I.

O

$-C_6H_5$

CH

CO

II.

O

$C = CH.C_6H_5$

CO

Obwohl ich mich nun subjectiv mehr der Anschauung Friedländer's nähern möchte, so muss man doch constatiren, dass beide Auffassungen nicht genügend gestützt sind, und dass hier wie bei den Flavonolderivaten die leider sehr mangelhafte chemische Charakterisirung der Flavonderivate Ursache der Unsicherheit ist.

---

[1] Berl. Ber. XXIX, 878, 1751, 2430.

[2] Berl. Ber. XXIX, 1886.

Was nun zunächst die Differenzen der Körper im Verhalten untereinander betrifft, so besteht diese Schwierigkeit gleichmässig für beide Auffassungen, und wir haben uns daher nur mit dem Verhältniss der Substanzen zum Chrysin zu befassen.

Der typische Repräsentant der Flavonkörper ist nämlich das Chrysin. Durch die schönen exacten Arbeiten von Picard[1] und deren Deutung durch v. Kostanecki[2] ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass demselben folgende Constitution zukommt.

O
OH $C-C_6H_5$
CH
CO
OH

Als Hauptstützen dieser Formel sind zu nennen: die Analogie im Verhalten mit den Xanthonderivaten und die glatte fast quantitative Zersetzung in Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure bei der Einwirkung von Alkalien. Daneben entsteht secundär und in geringer Menge Acetophenon, und gerade dieser secundären Reaction legen die genannten beiden Autoren bei ihrer Beweisführung einen grossen Werth bei. Hier setzt auch die Auffassung von Friedländer ein, insofern, als er bei seinem angeblichen Dioxyflavon

OH
O
OH $C-C_6H_5$
CH
CO

noch mehr (12—14%) Acetophenon nachweisen konnte, als es seinerzeit Picard (5—6%) beim Chrysin gelungen war.

Diese Beweisführung wäre richtig, wenn die Bildung des Acetophenons eine glatte, fast quantitativ verlaufende wäre und wenn alle oder fast alle synthetisch dargestellten Körper Friedländer's Acetophenon liefern würden. Beides scheint nun nicht der Fall zu sein. Bei der secundären Natur dieser Reaction kann man sich zur Noth die Bildung von Acetophenon auch nach

---

[1] Berl. Ber. VI, 884 und 1160; VII, 888 und 1485; X, 176.

[2] Berl. Ber. XXVI, 2901.

dem anderen Schema erklären. Die Beobachtung von Friedländer bei dem Dioxyflavon steht aber ausserdem ganz vereinzelt da, ja derselbe Autor erwähnt sogar beim vermeintlichen Flavon[1] ausdrücklich, dass Acetophenon bei der Einwirkung von Alkalien nicht nachgewiesen werden konnte. Ich bin mir über den Werth auch nur eines positiven Resultates vollkommen klar, allein das negative Ergebniss zeigt doch immerhin, dass diese Bildung als untrügliches charakteristisches Merkmal der Flavonderivate nicht verwendet werden kann und darf.

Dies könnte übrigens, allgemein betrachtet, schon deshalb nicht geschehen, weil Ciamician und Silber[2] bei einem isomeren Körper, dem *m*-Dioxyphenylcumarin

$$C_6H_2(OH)_2 \langle \begin{matrix} O - CO \\ | \\ C.C_6H_5 = CH \end{matrix} \rangle ,$$

auch Acetophenon bei der Zersetzung mit Kali nachweisen konnten.

Man könnte nun versucht sein, die glatte Zersetzung in Phenol, aromatische Säure und Essigsäure als typische für die Flavonderivate giltige Reactionen anzusehen. Leider liegt in dieser Richtung weder von Seiten Friedländer's noch v. Kostanecki's genügendes experimentelles Material vor. Auch das Studium der Alkylderivate dieser Körper und deren Zersetzung ist kaum noch begonnen worden.

Wir sehen uns daher Mangels jeder festen chemischen Charakterisirung ausser Stande, in Fällen, wo uns die vollkommene Analogie im Stich lässt, eine Entscheidung zu treffen.

Vorsichtiger und exacter ist es daher jedenfalls, nur diejenigen Körper als Flavonol-, respective Flavonderivate zu betrachten, bei welchen eine grosse Ähnlichkeit in ihrem Habitus, in ihren wichtigsten Reactionen mit dem Fisetin, respective Chrysin vorliegt. Von diesem Standpunkt aus wären

---

[1] Berl. Ber. XXX. 1077.

[2] Berl. Ber. XXVII, 409.

vorläufig weder die Körper von Friedländer als Flavonabkömmlinge,[1] noch das Morin als Flavonolderivat zu betrachten.

Ich bin mir der aprioristischen Einseitigkeit dieses Standpunktes sehr wohl bewusst, und halte sogar eine gewisse Variabilität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper dieser Classen als sehr wahrscheinlich. Die vollkommene Analogie als Princip ist für mich also nur ein Nothbehelf, welchen ich sofort aufzugeben bereit bin, wenn mir ein sicheres Mittel in die Hand gegeben wird, um auf andere Merkmale hin eine Substanz als Flavon- und Flavonolderivat erkennen zu können.

Dieser Standpunkt ist aber auch für die weitere Erkenntniss der Constitution der einschlägigen Körper sehr heilsam, insofern als er bei den Fachgenossen nicht das Gefühl aufkommen lässt, als ob man es hier mit einem abgeschlossenen fertigen Gebiet zu thun hätte. Die Verhältnisse sind hier im Gegentheil verworrener denn je, und es ist daher Gelegenheit geboten, sehr viel und sehr tüchtige wissenschaftliche Arbeit zu leisten.

Was den experimentellen Theil betrifft, so habe ich mich sehr eingehend mit der Aufklärung der merkwürdigen, schon von Benedikt und Hazura[2] beobachteten Bromirung in alkoholischer Lösung beschäftigt. Die genannten Forscher haben auf Grund der Elementaranalyse den dabei entstehenden Körper als den Äthyläther des Tetrabrommorins erkannt. Seither hat Perkin[3] in dieser Substanz auch die Äthoxylbestimmung gemacht, und ich kann sein Resultat nur bestätigen.

0·517 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·1750 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_5Br_4O_6(OC_2H_5), 2H_2O$
C_2H_5O	6·49	6·67

---

[1] Aus meinem Schweigen über die diesen Körpern von Kostanecki ertheilten Constitutionsformeln ist, wie aus dem Früheren ersichtlich, nicht der Schluss zu ziehen, dass ich dieselben als erwiesen betrachte, wohl aber halte ich die Discussion derselben als nicht hieher gehörig.

[2] Monatshefte für Chemie, V. 667.

[3] Transact. of the Chem. Soc. 1896, 792.

Der bei der Entäthylirung des Äthyltetrabrommorins in der Jodwasserstoffsäure zurückbleibende Körper sollte nach Perkin und Bablich Tetrabrommorin sein. Analyse und Schmelzpunkt dieses so erhaltenen Productes geben aber die genannten Autoren nicht an. Nach meinen Versuchen enthielt die Jodwasserstoffsäure einen constant bei 285° schmelzenden Körper, während Benedikt und Hazura für das aus dem Äthyläther mittelst Salzsäure dargestellte Tetrabrommorin den Schmelzpunkt 258° angeben. Es entstand nun die Frage, ob denn das Product von Benedikt und Hazura wirklich Tetrabrommorin war, und wenn ja, welche Zusammensetzung und Constitution der aus dem Äther mit Jodwasserstoff entstehenden, bei 285° schmelzenden Substanz zukäme.

Der einfachste Weg zur Aufklärung dieser Verhältnisse war die Darstellung des Tetrabrommorins aus Morin selbst. Dieses bereits von Perkin gemachte Experiment musste ich wiederholen, weil hier abermals der Schmelzpunkt des so erhaltenen Tetrabrommorins nicht angegeben war. Eine Anfrage an Herrn Perkin blieb erfolglos, weil er sich nicht mehr im Besitz der Arbeitsnotizen befand.

Das von mir aus Morin mit Brom und Eisessig dargestellte Tetrabrommorin besass den constanten Schmelzpunkt 258°, und es ist daher die Identität desselben mit dem Körper von Benedikt und Hazura aus dem Äthyläther erwiesen. Ich konnte aber auch die Identität meines Körpers mit dem von Perkin direct aus Morin dargestellten nachweisen, da glücklicherweise der Schmelzpunkt des Acetylderivates des so dargestellten Tetrabrommorins von Perkin und Bablich zu 192—193° in ihrer Publication angegeben wurde. Mein Tetrabrommorin vom Schmelzpunkt 258° lieferte mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat behandelt einen aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom constanten Schmelzpunkt 192—194°. Übrigens habe ich wiederholt mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass dieses Acetylproduct mit Schwefelsäure verseift das bei 258° schmelzende Tetrabrommorin zurück liefert.

Es ist also als sicher zu betrachten, dass der Äthyläther mit Salzsäure behandelt Tetrabrommorin gibt, und dass der

mit Jodwasserstoffsäure aus Äthyltetrabrommorin entstehende Körper nicht Tetrabrommorin sein kann.

Die Untersuchung dieses, wie schon erwähnt, bei 285° schmelzenden Körpers ergab die merkwürdige Thatsache, dass derselbe bromfrei war und kein krystallinisches Acetylproduct liefert. Es war daher sehr wahrscheinlich geworden, dass bei dieser Reaction Morin entstanden ist. In der That ergab ein directer Versuch mit reinem Morin, dass der Schmelzpunkt desselben wirklich bei 285° liegt. Eine Angabe in der Literatur über diesen Schmelzpunkt habe ich nicht gefunden. Es hat also hier die Jodwasserstoffsäure nicht nur entmethylirend, sondern auch rücksubstituirend gewirkt.[1]

Obwohl nicht genau constatirbar, unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass das von Perkin aus der Jodwasserstoffsäure dargestellte angebliche Tetrabrommorin auch Morin war.

Bei der von Benedikt und Hazura constatirten Zusammensetzung des Äthyläthers ist es auffallend, dass die Verbindung vier Moleküle Wasser enthält, wovon nur zwei Moleküle im Vacuum fortgehen. Bei 100° haben die genannten Autoren nicht getrocknet, weil angeblich bei dieser Temperatur schon Bräunung auftritt. Perkin scheint diese vier Moleküle Wasser ganz übersehen zu haben, da er die theoretisch geforderten Zahlen bei der Methylbestimmung nach der Formel $C_{15}H_5Br_4O_6OC_2H_5$ rechnet.

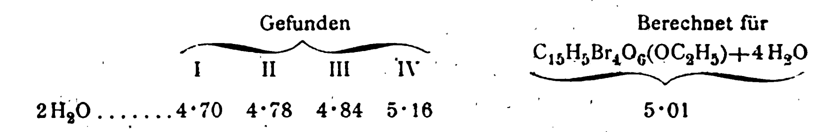
Es lag die Vermuthung sehr nahe, dass hier neben der Äthylirung und Bromirung auch noch eine Wasseranlagerung stattfindet, und von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich das Verhalten dieses Äthers gegen höhere Temperatur unter-

[1] Von ähnlichen Beobachtungen bei aromatischen Verbindungen ist mir nur die von Benedikt und Schmidt (Monatshefte für Chemie, IV, 604) bekannt, dass Tribromphloroglucin, mit Jodkalium behandelt, Phloroglucin liefert. Diese Reaction ist theoretisch und praktisch nicht unwichtig, und ich gedenke daher, in dem Maasse, als mir die reinen Bromderivate zur Verfügung stehen werden, die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Reduction weiter zu verfolgen. Möglicherweise ergibt sich auch eine Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Stellung der reducirbaren Bromatome. Vorläufig konnte ich mit fast quantitativer Ausbeute aus Dibromtetraäthylquercetin Quercetin und aus Dibromdiäthylorcin *m*-Orcin darstellen. Parabrombenzoesäure hingegen ist gegen Jodwasserstoffsäure bei 127° ganz resistent.

sucht. Nach meinen Erfahrungen war die Unterlassung des Trocknens bei 100° von Seiten Benedikt und Hazura's eine übertriebene Vorsicht. Der Äthyläther des Tetrabrommorins lässt sich bei 100° bis zur Constanz trocknen, und ich habe eine Bräunung bei meinem Präparat nicht beobachten können. Die im Vacuum und bei 100° gemachten Wasserbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

I. 3·7640 *g* lufttrockener Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·1770 *g*.
II. 3·3568 *g* lufttrockener Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·1606 *g*.
III. 2·7731 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·1343 *g*.
IV. 1·5396 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·0795 *g*.

In 100 Theilen:



	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_5Br_4O_6(OC_2H_5)+4H_2O$
	I	II	III	IV	
$2H_2O$	4·70	4·78	4·84	5·16	5·01

Probe I und II wurden nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° weiter getrocknet und ergaben nur einen Verlust von 0·44, respective 0·20%.

Diese Versuche zeigen bis zur Gewissheit, dass zwei Moleküle Wasser in der Verbindung bei 100° noch vorhanden sind, und es entsteht daher die Frage, ob wir es hier mit einer wirklichen Hydratation zu thun haben.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich die Darstellung des Acetylproductes des Äthyltetrabrommorins versucht. Diese Darstellung konnte nur mit Essigsäure-Anhydrid allein bewerkstelligt werden, da beim Zusatz von Natriumacetat eine sehr starke Verfärbung der Lösung eintritt. Es wurde das Äthyltetrabrommorin mit der zehnfachen Menge Anhydrids vier Stunden gekocht, das überschüssige Anhydrid abdestillirt und der erkaltete Rückstand in Wasser eingetragen. Die ausgeschiedene Substanz liess sich nicht gut umkrystallisiren, weil sie theils zu leicht löslich ist, theils sich in amorpher öliger

Form ausscheidet. Am besten erhielt ich den Körper durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser. Dabei scheidet er sich zwar ölig aus, erstarrt aber dann ganz krystallinisch, so dass er gut abgesaugt und gewaschen werden kann. Die Analyse des in drei Fractionen erhaltenen Acetylderivates ergab folgendes Resultat:

Fraction I:

0·4296 *g* vacuumtrockener Substanz gaben nach dem Verfahren des Dr. Wenzel ein Destillat, welches 20·55 cm^3 $^1/_{10}$-normales KOH verlangte.

Fraction II:

0·4203 *g* vacuumtrockener Substanz gaben nach dem Verfahren des Dr. Wenzel ein Destillat, welches 20·20 cm^3 $^1/_{10}$-normales KOH verlangte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5.2H_2O$	$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5$
C_2H_3O	20·57	20·66	20·23	21·13

Da das Morin und das Tetrabrommorin fünf Hydroxyle enthalten, so geben die obigen Zahlen bei der Acetylbestimmung sofort zu erkennen, dass die beiden Wassermoleküle in der Constitution des Äthers gar keine Rolle spielen. Mit Rücksicht darauf scheint uns die Frage, ob die Wassermoleküle im Acetylproduct überhaupt vorhanden sind, ziemlich gleichgiltig. Trotzdem habe ich dieselbe durch die Brombestimmung zu entscheiden versucht, weil dabei die theoretisch geforderte Differenz etwas grösser ist. Die Analyse wurde mit der Fraction III vorgenommen und ergab folgendes Resultat:

0·5230 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·4800 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5.2H_2O$	$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5$
Br	39·00	37·6	39·3

Der Schmelzpunkt aller drei Fractionen lag bei 116—120°.

Versuche des Herrn Dr. Schnell im Laboratorium des Prof. Friedländer in Wien ergaben, dass das Tetrabrommorin ein entschiedener Beizenfarbstoff ist, aber nicht mehr so stark anfärbt wie Morin selbst. Der Äthyläther des Tetrabrommorins hingegen färbt Beizen nicht mehr an.

Ob die Äthylgruppe sich in dem Äther mit Alkali verseifen lässt, konnte nicht festgestellt werden, da derselbe schon mit verdünntem Alkali Brom unter complexer Zersetzung abspaltet. Es ist dies eine Reaction, die nach meinen Erfahrungen beim Tribromphloroglucin und Dibromquercetin nicht auffällig ist. Wohl aber hat es mich interessirt zu erfahren, ob auch hier die Abspaltung quantitativ sich vollzieht, da nicht alle vier Bromatome im Phloroglucinrest vorhanden sein können. Über das Resultat dieses Versuches wird seinerzeit berichtet werden.

Noch eine Reaction müsste ich erwähnen, die mir in gewisser Beziehung nicht unwichtig erscheint. Morin und Tetrabrommorin lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf, und diese Nuance bleibt auch beim längeren Erwärmen im Wasserbad erhalten. Äthyltetrabrommorin sowie sein Acetylderivat lösen sich schwarzbraun auf, und die Lösung geht beim Erwärmen im Wasserbad durch violblau in ein reines intensives Grünblau über. Letztere Farbe ist dann auch bei längerem Erhitzen vollkommen beständig. Verdünnt man die blaue schwefelsaure Lösung mit Wasser, so fällt ein Körper aus, der die Eigenschaft sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure zu lösen verloren hat. Diese Reaction soll bei Gelegenheit noch genauer untersucht werden, aber jedenfalls spricht dieselbe schon jetzt gegen die vollkommene Analogie als Erforderniss für die Zugehörigkeit zur Flavon- oder Flavonolgruppe, und ich kann daher den provisorischen Charakter meiner in der Einleitung vorgebrachten Conclusionen nicht oft genug betonen. Übrigens spielt in der Controverse Kostanecki-Friedländer die Färbung der Körper in concentrirter Schwefelsäure keine geringe Rolle, und mit Rücksicht auf diesen Umstand ist die Reaction des Äthyläthers im Gegensatz zum Tetrabrommorin sehr lehrreich.

Man wird bemerkt haben, dass ich an das Studium des Äthyltetrabrommorins mit der vorgefassten Meinung herantrat, dass ihm wahrscheinlich die von Benedikt und Hazura ertheilte Constitution nicht zukommen dürfte. In diesem Misstrauen bin ich übrigens einerseits durch die unrichtigen Beobachtungen von Perkin und Bablich, anderseits durch die eben erwähnte Reaction mit Schwefelsäure bestärkt worden. Trotzdem muss ich dieses Vorurtheil doch rechtfertigen, zumal die Reaction nicht gar so merkwürdig und unwahrscheinlich erscheint. Phloroglucin lässt sich mit Alkohol und Salzsäure ätherificiren, und es wäre daher nur natürlich, dass das Morin als Phloroglucinderivat in der alkoholischen Lösung durch die entstehende Bromwasserstoffsäure ätherificirt wird.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich aber eine Thatsache erwähnen, die ich schon vor Jahren zu beobachten Gelegenheit hatte. Zum Unterschied vom Phloroglucin lässt sich nämlich das Trichlorphloroglucin mit Alkohol und Salzsäure nicht ätherificiren.

Es ist dies eine Beobachtung, die sich in Bezug auf die Hydroxylgruppe direct an die von V. Meyer beobachtete Gesetzmässigkeit, die Carboxylgruppe betreffend, anschliesst.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist daher der Fall ganz gut denkbar, dass das Tetrabrommorin nicht ätherificirbar wäre, wenn auch das Morin selbst sich entgegengesetzt verhielte.

Thatsächlich liegen aber die Verhältnisse hier noch ganz anders, insofern als schon das Morin selbst sich weder mit alkoholischer Salzsäure, noch mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure ätherificiren lässt.

Morin wurde mit 6% alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure[1] drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und weiterhin drei Stunden am Wasserbad gekocht. Die nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällte Substanz gab, gewaschen und bei 100° getrocknet in beiden Fällen im Methoxylapparat von Zeisel ein rein negatives Resultat.

[1] Dieser Gehalt entspricht ungefähr dem, welcher im Maximum bei der Bromirung nach Benedikt und Hazura in der Lösung vorhanden sein kann.



Beim Tetrabrommorin konnte ich ebenfalls constatiren, dass der Schmelzpunkt desselben sich nach vierstündigem Kochen mit 10% alkoholischer Salzsäure nicht ändert.

Dasselbe Resultat erhielt ich, als das Tetrabrommorin drei Stunden mit einer frisch bereiteten 18% alkoholischen Bromwasserstoffsäure gekocht wurde.

Das Entstehen des Äthers von Benedikt und Hazura lässt sich demnach keineswegs nur aus der Wirkung des Bromwasserstoffs allein erklären. Die Mitwirkung des freien Broms ist vielmehr hiezu absolut nothwendig.

In der That kann man durch vorsichtiges Zutröpfeln von Brom zu einem in Alkohol aufgeschlemmten Tetrabrommorin sehr leicht und quantitativ das Äthyltetrabrommorin darstellen. Dabei muss jeder Überschuss von Brom vermieden werden, da dasselbe weiterhin verändernd auf den Äthyläther einwirkt. Das Ende der Reaction ist sehr leicht zu erkennen, indem nämlich das Tetrabrommorin in dem Maasse als es in den Äthyläther übergeht, sich auch in Alkohol leicht löst. Hört man daher mit dem Zutröpfeln von Brom in dem Momente auf, in welchem noch ein kleiner Theil des Tetrabrommorins ungelöst vorhanden ist und filtrirt davon ab, so kann man aus dem Filtrat das reine Äthyltetrabrommorin erhalten.

Über die Art der Wirkung des freien Broms in diesem Falle sich zu äussern wäre schon deshalb sehr voreilig, weil ähnliche Fälle in der Literatur, soweit mir bekannt ist, nicht zu finden sind.

Damit will ich aber diese interessante Reaction keineswegs unerklärt lassen, ich gedenke vielmehr das Studium der Einwirkung von freiem Brom in alkoholischer Lösung auf ähnliche Körper in Angriff zu nehmen, und zwar kommen dabei das Phloroglucin, Resorcin und *m*-Orcin in erster Linie in Betracht.

Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes

(I. Abhandlung)

von

J. Herzig und **F. Schiff.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns im Anschluss an eine Untersuchung des Guajols[1] das Studium der Bestandtheile des Guajakharzes begonnen und seinerzeit eine kleine Notiz[2] über diesen Gegenstand veröffentlicht. Diese Arbeit ist dann unterbrochen und erst im vorigen Jahr wieder aufgenommen worden. Einige Zeit nach Wiederaufnahme dieser Studien hat Doebner[3] eine grössere Arbeit über Guajakharz publicirt, welche in Bezug auf die Guajakharzsäure wesentliche Differenzen gegen unsere bereits erreichten Resultate aufwies. Während wir nämlich auf Grund des Studiums der Acetylguajakharzsäure in der Guajakharzsäure zwei Hydroxylgruppen annehmen mussten, schien die Benzoylverbindung nach den Analysen von Doebner nur eine Benzoylgruppe anzuzeigen. Die Hydroxylgruppen haben aber hier eine ganz besondere principielle Bedeutung insofern, als bei der Richtigkeit unserer Annahme in der Guajakharzsäure keine Sauerstoffbindung möglich wäre. In einer kurzen Notiz[4] haben wir auf diesen Widerspruch aufmerksam gemacht und uns die Untersuchung dieser Verhältnisse vorbehalten. Da dieser Theil unserer Versuche zum

---

[1] Monatshefte für Chemie, III, 118.

[2] Monatshefte für Chemie, III, 822.

[3] Archiv. der Pharmac., Bd. 234, S. 593.

[4] Berl. Ber., XXX, 378.

Abschluss gelangt ist, wollen wir das Resultat derselben veröffentlichen und hieran die Mittheilung über die Zersetzung der Guajakharzsäure mittelst Salzsäure anschliessen.

Die nach den älteren Angaben dargestellte Guajakharzsäure ist nach unseren Erfahrungen keineswegs als rein zu betrachten, und wir wollen daher das Verfahren mittheilen, welches uns eine reine Guajakharzsäure geliefert hat. Die Methode ist zum Theil auf Thatsachen gestützt, welche Doebner in seiner Arbeit mitgetheilt hat und wird sich dieselbe möglicherweise in Zukunft noch vereinfachen lassen.

1 *kg* fein gepulvertes Harz wird allmälig in eine Lösung von 500 *g* Natriumbicarbonat eingetragen und das Gemisch durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Nach dem Erkalten und Abgiessen wird das Harz zweimal mit Wasser umgeschmolzen, erkalten gelassen, gepulvert und dann lufttrocken dreimal mit je $1^1/_2$ *l* Äther in einer starken Flasche geschüttelt. Der Rückstand wurde nach dem Abdestilliren des Äthers mit circa 1 *kg* heissen Benzol behandelt, wobei ein Theil ungelöst bleibt. Von diesem ungelösten Theil wird abfiltrirt und die Lösung in Benzol mit circa 5 *l* Petroläther vermischt. Von der dabei entstehenden Ausscheidung wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Abdestilliren concentrirt. Der Rückstand in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt lieferte nach 24 Stunden 60 *g* des unlöslichen Kaliumsalzes der Guajakharzsäure.

Die aus diesem Salze freigemachte und in Äther aufgenommene Säure erstarrt nach dem Verdunsten des Äthers direct zu einem Brei feiner Nadeln, was bei dem nach dem alten Verfahren von Hlasiwetz dargestellten Kaliumsalz nicht der Fall ist, es sei denn, dass man dasselbe sehr oft umkrystallisirt.

Aus den Mutterlaugen des obigen Salzes konnten wir durch Concentriren eine weitere Partie (16 *g*) des Kaliumsalzes gewinnen.

Die mit Petroläther ausgeschiedene Harzmasse lieferte auch noch eine Partie Kaliumsalz (50 *g*)

Letztere Partien waren lange nicht so rein wie das erste Kaliumsalz und lieferten auch keine direct krystallisirende Säure.

Diese Aufarbeitung wird sich vielleicht bei den verschiedenen Harzsorten nicht gleich gut bewähren, und wir legen

auf die genaue Einhaltung der gegebenen Vorschriften keinen allzu grossen Werth, zumal einerseits auch diese direct krystallisirende Säure nicht absolut rein ist und anderseits die Reinigung durch das Acetylproduct hindurch auch aus unreinem Kaliumsalz reine Guajakharzsäure liefert.

Auf die Kriterien der Reinheit bei dieser Verbindung werden wir noch zurückkommen, da wir vorerst die Darstellung und die Eigenschaften der

Acetylguajakharzsäure

schildern wollen.

Die Substanz wird aus der Guajakharzsäure nach der gewöhnlichen Methode mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Nach dem Eintragen der Reactionsmasse ins Wasser erstarrt die sich ausscheidende Substanz je nach der Reinheit der Guajakharzsäure entweder sehr rasch oder erst nach einiger Zeit. Die abfiltrirte und getrocknete Acetylguajakharzsäure lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Dabei scheidet sie sich, wenn die Guajakharzsäure minder rein war, beim Erkalten erst ölig aus und erstarrt dann erst mit der Zeit vollkommen krystallinisch. Nach der dritten oder höchstens vierten Umkrystallisirung scheidet sie sich krystallinisch aus. Die nach der oben beschriebenen Methode erhaltene aus Äther direct krystallisirende Guajakharzsäure lieferte ein Acetylproduct, welches sich sofort aus Alkohol in schönen weissen Nadeln ausschied.

Der Grad der Reinheit der Acetylguajakharzsäure lässt sich am Schmelzpunkt und noch einfacher an dem mehr oder minder stark auftretenden Geruch nach Vanille controliren. Ganz reines Acetylderivat sowie die aus demselben dargestellte freie Säure selbst sind geruchlos, während sie unrein einen deutlichen Geruch nach Vanille aufweisen

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde bei 108—110° gefunden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

I. 0·2510 *g* Substanz gaben 0·6408 *g* Kohlensäure und 0·1572 *g* Wasser.
II. 0·3188 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3666 *g* Jodsilber.



III. 0·3943 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4532 *g* Jodsilber.

IV. 1·889 *g* Substanz gaben nach der gewöhnlichen Destillationsmethode ein Destillat, welches 116·5 *cm*³ einer Kalilauge vom Titre 0·00463 *g* pro *cm*³ zur Neutralisation benöthigte.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für	
		II	III	IV	$C_{15}H_{15}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$	$C_{18}H_{18}(OCH_3)_2OH(OC_2H_3O)$
C	69·62	—	—	—	69·56	70·97
H	6·95	—	—	—	7·24	7·52
CH_3O	—	15·20	15·20	—	14·97	16·67
$C_2H_4O_2$	—	—	—	30·46	28·98	16·13

Aus diesen Zahlen ist unmittelbar zu ersehen, dass diese Analyse die Zusammensetzung einer Diacetylguajakharzsäure ergibt.

Die Molekulargrösse wurde mit dem Eykmann'schen Depressimeter in Phenol bestimmt.

Das Resultat war folgendes:

	Versuch I	Versuch II
Gewicht des Phenols	15·682 *g*	18·018 *g*
Gewicht der Substanz	0·2875	0·399
Depression	0·335	0·43

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$
M	414·9	391·3	414

Die von Doebner analysirte Benzoylguajakharzsäure lieferte ihm die für eine Monobenzoylverbindung geforderten Werthe, und es lag daher die Nothwendigheit vor, die beiden differirenden Beobachtungen in Einklang zu bringen.

Wir haben bereits in der kurzen Notiz die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass die Benzoylirung nach Schotten-Baumann noch eine freie Hydroxylgruppe zurücklässt. In diesem Falle müsste die Benzoylverbindung von Doebner eventuell in Kalilauge löslich, jedenfalls aber weiter acetylirbar sein. Wir sind mit Prof. Doebner übereingekommen, zur

Klarstellung dieser Verhältnisse das Studium der Benzoylverbindung wieder aufzunehmen.

Benzoylguajakharzsäure.

Bei der Darstellung dieser Verbindung haben wir uns an die Vorschrift von Doebner gehalten und können derselben nichts hinzufügen. Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer löslich und wurde daraus umkrystallisirt. Der constante Schmelzpunkt derselben liegt bei 132—135° (Doebner 131°). Die Analyse lieferte folgende Daten:

I. 0·2197 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6107 *g* Kohlensäure und 0·1250 *g* Wasser.
II. 0·1917 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5310 *g* Kohlensäure und 0·1100 *g* Wasser.
III. 0·3638 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3155 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	Monobenzoylg.	Dibenzoylg.
C	75·80	75·54	—	74·65	75·84
H	6·32	6·37	—	6·91	6·32
OCH_3	—	—	11·43	14·28	11·52

Aus dieser Zusammenstellung kann man ersehen, dass die Benzoylguajakharzsäure zwei Benzoylgruppen enthält, und dass sie demgemäss wie das Acetylderivat in der Guajakharzsäure zwei Hydroxylgruppen indicirt.

Wir haben die Benzoylverbindung Herrn Prof. Doebner gesendet und er konnte sich nach gütiger brieflicher Mittheilung überzeugen, dass die analytischen Daten besser auf ein Dibenzoylderivat stimmen.

So ist denn diese Differenz vollkommen aufgeklärt, und man kann daher mit Bestimmtheit behaupten, dass in der Guajakharzsäure keine Sauerstoffbindung vorhanden sein kann.

Entgegen der alten, auch von uns angenommenen Formel $C_{20}H_{26}O_4$ für die Guajakharzsäure will Doebner aus seinen Analysen die Formel $C_{20}H_{24}O_4$ folgern. Die theoretisch für die beiden Eventualitäten geforderten Zahlen liegen so nahe, dass man schwer aus den Analysen eine absolut sichere Entscheidung

über die Formel treffen kann. Wir können nur sagen, dass unsere mit der reinsten Guajakharzsäure vorgenommene Analyse uns zur Änderung der Formel derselben keinen Anlass gegeben hat.

I. 0·1370 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·3660 *g* Kohlensäure und 0·0978 *g* Wasser.

II. 0·2656 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3800 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{20}H_{26}O_4$	$C_{20}H_{24}O_4$
C	72·86	—	72·73	73·17
H	7·93	—	7·87	7·31
CH_3O	—	18·86	18·78	18·90

Wir wollen uns vorgreifend noch bemerken, dass auch die später zu betrachtende Norguajakharzsäure bei der Analyse Zahlen lieferte, welche sich mit der Formel $C_{20}H_{26}O_4$ für die Guajakharzsäure ganz gut in Einklang bringen lassen. Immerhin wollen wir trotzdem uns die Entscheidung über diesen Gegenstand für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten.

Die Destillationsproducte der Guajakharzsäure sind schon von Hlasiwetz und anderen Forschern studirt worden. Dabei wurde immer nur das Entstehen von Pyroguajacin und Guajacol constatirt. Nach den Angaben von Doebner soll sich dabei auch Guajol (Tiglinaldehyd) bilden, welches er mittelst der Phenylhydrazinverbindung constatiren konnte. Bei unseren Versuchen mit der reinen, aus dem Acetylderivat dargestellten Säure konnten wir das Guajol weder bei langsamer noch bei rascher Destillation nachweisen. Bei der Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Constitution der Guajakharzsäure haben wir eine grössere Partie Acetylguajakharzsäure Herrn Prof. Doebner mit der Bitte übersendet, den Destillationsversuch mit unserer Säure zu wiederholen. Wie er uns mittheilt, hält er die bisherigen Versuche bei der geringen Menge Substanz für noch nicht hinreichend beweisend und stellt uns weitere Mittheilungen in Aussicht.

Zersetzung der Guajakharzsäure mit Salzsäure.

Schon vor Jahren hat der Eine von uns mitgetheilt, dass die Guajakharzsäure mit einem Gemisch von Essigsäure und Salzsäure im Rohr auf 140° erhitzt sich in Chlormethyl, Brenzcatechin und einen Körper zersetzt, dessen Schmelzpunkt bei 185° gefunden wurde. Eine genaue Untersuchung dieses Körpers konnte damals wegen Mangel an Material nicht bewerkstelligt werden. Seitdem hat auch Doebner[1] die Bildung dieses Körpers bei der Zersetzung mittelst Salzsäure constatiren können. Bei der Wiederholung des Versuches in grösserem Massstabe ist es uns aufgefallen, dass die geringe Menge des gebildeten Brenzcatechins lange nicht der Quantität des bei 185° schmelzenden Körpers entspricht. Ausserdem hat es sich gezeigt, dass noch ein dritter violett gefärbter Körper bei dieser Reaction entsteht. Aus dieser Beobachtung haben wir geschlossen, dass die Hauptreaction in der Bildung des bei 185° schmelzenden Körpers besteht, und dass das Brenzcatechin und die violette Substanz Producte einer weiteren Zersetzung dieses Körpers bilden.

Es ist daher sehr nahe gelegen, in dem bei 185° schmelzenden Körper die Norguajakharzsäure zu vermuthen. In der That bekommt man denselben in fast quantitativer Ausbeute bei der Behandlung der Guajakharzsäure mit kochender Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° am Rückflusskühler. Die Jodwasserstoffsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit schwefeliger Säure behandelt, dann mit Wasser gewaschen und die Substanz durch Abdestilliren des Äthers gewonnen. Der Rückstand wurde aus verdünntem (50%) Alkohol umkrystallisirt, wobei sich der Körper in weissen Nadeln ausschied, welche den constanten Schmelzpunkt 185° besassen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

[1] L. c.

0·2849 *g* Substanz gaben 0·7462 *g* Kohlensäure und 0·1917 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4$	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4$
C	71·44	71·52	72·00
H	7·47	7·28	6·67

Wie aus der obigen Zusammenstellung zu ersehen ist, stimmen unsere gefundenen Werthe besser auf $C_{18}H_{22}O_4$ ($C_{20}H_{20}O_4$ Guajakharzsäure), und es ist daher auch hier kein zwingender Grund zur Änderung der Formel der Guajakharzsäure gegeben.

Zur Vervollständigung des experimentellen Materials haben wir noch die

Acetylnorguajakharzsäure

dargestellt.

Diese Verbindung entsteht ganz leicht aus der Norguajakharzsäure durch die Behandlung mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt daraus in Form weisser Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 100—102°.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

I. 0·2685 *g* Substanz gaben 0·6524 *g* Kohlensäure und 0·1565 *g* Wasser.

II. 0·3875 *g* Substanz gaben nach Dr. Wenzel ein Destillat, welches zur Neutralisation 33·45 cm^3 $^1/_{10}$ nKOH erforderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{18}H_{18}(OC_2H_3O)_4$
C	66·26	—	66·38
H	6·48	—	6·38
C_2H_3O	—	37·11	36 59

Die Function der vier Sauerstoffatome in der Guajakharzsäure ist durch die obigen Versuche einwurfsfrei und mit Behebung aller Widersprüche aufgeklärt. Ein weiterer Fortschritt in der Erkenntniss der Constitution dieses Körpers ist von dem genauen Studium des Pyroguajacins, welches wir bereits angekündigt haben, zu erwarten. Wir sind bereits im Besitze einer grösseren Menge dieser kostbaren Substanz und hoffen darüber bald berichten zu können.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVI. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXV. SITZUNG VOM 2. DECEMBER 1897.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. b, Heft VII (Juli 1897).

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 29. November l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn k. k. Universitätsprofessors Dr. Albrecht Schrauf in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Laut telegraphischer Nachricht ist S. M. Schiff »Pola« am 30. November in Assab zu dreitägigem Aufenthalte eingelaufen. An Bord Alles wohl.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien dankt für die ihm von der kaiserlichen Akademie zur Ausführung einer Reihe abschliessender Untersuchungen auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektricität aus den Erträgnissen der Erbschaft Treitl gewährte Subvention.

Herr Prof. Dr. Ludwig v. Graff in Graz dankt für die ihm von der Akademie zur Vollendung seines Werkes: »Monographie der Turbellarien« aus dem Legate Wedl bewilligte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Herrn Prof. Dr. Victor Schiffner, betitelt: »Expositio plantarum in itinere suo Indico annis 1893/94 suscepto collectarum«. Series prima.

Herr Dr. Carl Auer v. Welsbach in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Experimentaluntersuchungen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine Arbeit aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Einiges über die Äther des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins«, von Dr. J. Pollak.

Der prov. Secretär theilt den auszugsweisen Inhalt eines von dem Leiter der wissenschaftlichen Arbeiten der Expedition S. M. Schiff »Pola« im Rothen Meere, w. M. Hofrath Dr. Steindachner, ddo. Massaua, 6. November 1897 eingelangten Berichtes mit.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Archives du Musée Teyler. Série II. Vol. V. Troisième partie. Haarlem, 1897; 4°.

Bashforth Francis, A mathematical treatise on the motion of projectiles, founded chiefly on the results of experiments made with the author's chronograph. London, 1873; 8°.

— Tables of remaining velocity, time of flight, and energy of various projectiles, calculated from the results of experiments made with the Bashforth chronograph, 1865—1870. London, 1871; 8°.

— A Supplement to a revised account of the experiments made with the Bashforth chronograph. Cambridge, 1895.

Drozda J., Grundzüge einer rationellen Phthiseotherapie (Heilung der Tuberculose). Wien, 1897.

Seynes J. de, Recherches pour servir à l'histoire naturelle et la flore des Champignons du Congo français. I. Paris, 1897; 4°.

Woldřich J. N., Wirbelthierfauna des Pfahlbaues von Ripač bei Bihać. Wien, 1897, 4°.

Einiges über die Äther des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins

von

Dr. J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einigen Monaten hat Herr Prof. Weidel gemeinsam mit mir[1] aus Anlass der Untersuchung der Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers das Verfahren zur Darstellung desselben verbessert, wobei es auch gelang, den bisher unbekannten Monoäthyläther zu erhalten. Da es von Interesse schien, diesen Äther etwas näher zu untersuchen, so hat Herr Prof. Weidel das Studium desselben mir übertragen und mich auch gleichzeitig aufgefordert, den Dimethyläther des Phloroglucins, der zwar bei der Gewinnung des Trimethyläthers als Zwischenproduct dient, jedoch bisher nicht isolirt wurde, darzustellen, um dadurch diese Lücke in der Kenntniss der Äther des Phloroglucins auszufüllen.

Dimethyläther des Phloroglucins.

Will[2] gibt an, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Phloroglucins der Dimethyläther entsteht, welcher weiterhin beim Behandeln mit Jodmethyl und Kali den von ihm näher beschriebenen Trimethyläther gibt. Da Will keine weitere Angabe über die Eigenschaften des Dimethyläthers macht, dürfte er denselben sicherlich nicht isolirt

[1] M. 18, 347.

[2] B. 21, 603.

haben, er scheint vielmehr das erhaltene Rohproduct direct der weiteren Methylirung unterworfen zu haben. Auch in der späteren Literatur konnte ich keine Beschreibung des Dimethyläthers vorfinden, welcher jedoch leicht auf Grund der bei der Äthylirung l. c. gesammelten Erfahrungen dargestellt werden konnte.

Bei genauer Befolgung des daselbst beschriebenen Verfahrens erhielt ich aus 10 *g* diresorcinhältigen Phloroglucins 9 *g* eines Rohproductes, das im Gegensatz zum Diäthyläther auch beim längeren Stehen nicht erstarrt. Dasselbe wird wiederholt im Vacuum destillirt und gibt schliesslich eine bei 17 *mm* Druck bei 172—175° (uncorr.) unzersetzt übergehende Flüssigkeit, die bald zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Menge derselben beträgt etwa 7 *g*. Dies entspricht bei Berücksichtigung des Umstandes, dass das verwendete Phloroglucin circa 15% Diresorcin enthält, einer Ausbeute von beiläufig 70%. Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln zumeist ölig ab; auch in Wasser ist sie etwas löslich, hingegen wird sie von Ligroin in der Kälte nahezu gar nicht aufgenommen. Durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Ligroin konnten kleine, fast vollkommen farblose Kryställchen erhalten werden, die den Schmelzpunkt von 36—38° (uncorr.) zeigen und, im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht, bei der Analyse und Methoxylbestimmung Werthe geben, welche mit den für den Dimethyläther des Phloroglucins berechneten übereinstimmen.

I. 0·2175 *g* Substanz liefern 0·4960 *g* Kohlensäure und 0·1298 *g* Wasser.
II. 0·2059 *g* Substanz liefern 0·6138 *g* Jodsilber.
III. 0·1715 *g* Substanz liefern 0·5081 *g* Jodsilber.
IV. 0·2008 *g* Substanz liefern 0·6010 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ (OCH_3)_2 \end{cases}$
	I	II	III	IV	
C	62·19	—	—	—	62·33
H	6·63	—	—	—	6·49
OCH_3	—	39·43	39·19	39·59	40·25

Da der Methylirung im Ganzen bloss 60 *g* käufliches Phloroglucin unterworfen wurden, so konnte folglich schon im vornherein nicht erwartet werden, dass es gelingen würde den Monomethyläther zu isoliren, da per Analogie mit der Äthylirung nur sehr geringe Mengen desselben (circa 10%) sich bilden dürften. Allerdings wurde bei analoger Aufarbeitung des Methylirungsproductes aus den wässerigen Laugen eine neue Verbindung gewonnen, welche jedoch nicht von Diresorcin getrennt werden konnte.

Aus dem Phloroglucindimethyläther wurde durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali der Trimethyläther dargestellt, um diese von Will direct mit dem Einwirkungsproducte von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung des Phloroglucins bereits vorgenommene Operation auch auf den reinen Äther anzuwenden. Beim Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls und des Alkohols hinterbleibt eine dunkle Masse, die in Wasser vertheilt wird und hierauf mit Äther extrahirt. Das ätherische Extract gibt nach dem Schütteln mit verdünntem Alkali beim Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 48—49° (uncorr.) schmilzt, während für den reinen Trimethyläther der Schmelzpunkt von 52° angegeben ist. Diese kleine Abweichung dürfte bloss durch die geringe Menge der verarbeiteten Substanz verursacht sein, die eine Reinigung durch Destillation unmöglich machte. 1 *g* Dimethyläther gab 0·7 *g* Trimethyläther.

Die eigentliche Bedeutung des Dimethylphloroglucins besteht darin, dass sich von demselben einzelne bisher synthetisch unzugängliche Naturproducte (z. B. Hydrocotoin, Protocotoin) ableiten. Thatsächlich konnte auch der Dimethyläther des Phloroglucins in das Hydrocotoin übergeführt werden. Zu diesem Behufe wurde die Benzoylverbindung dieses Äthers dargestellt. 2 *g* desselben werden in 80 cm^3 Kalilauge (specifisches Gewicht 1·13) gelöst und mit 10 *g* Benzoylchlorid geschüttelt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit eine bald krystallinisch werdende Masse ab, deren Menge nach dem Waschen mit Wasser lufttrocken etwa 2·8 *g* (ber. 3·3 *g*) beträgt. Dieses Product ist in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther und Eisessig leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln

zum Theil ölig ab. Durch Ligroin wird dasselbe in der Kälte fast gar nicht aufgenommen; aus einer in der Wärme bereiteten Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Auch die alkoholische Lösung gibt beim Versetzen mit Wasser feine Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin konnten feine glänzende Nadeln erhalten werden, die bei 41—43° (uncorr.) schmelzen. Dieselben geben nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bei der Methoxylbestimmung einen auf die Formel eines Benzoylphloroglucindimethyläthers stimmenden Werth.

0·1986 *g* Substanz gaben 0·3520 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ O.COC_6H_5 \end{cases}$
OCH_3	23·44	24·03

Das Benzoyldimethylphloroglucin gibt nun, derselben Reaction unterworfen, durch welche Ciamician und Silber[1] von Trimethylphloroglucin ausgehend das Methylhydrocotoin erhielten, das Benzoylderivat des Hydrocotoins.

Synthese des Hydrocotoins.

2·5 *g* Benzoyldimethylphloroglucin werden in 30 cm^3 Benzol gelöst und mit 1·5 *g* Benzoylchlorid und 2 *g* Chlorzink erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende Masse wird in Äther aufgenommen. Diese Lösung wurde zuerst mit Wasser, dann mit einer Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Product, welches mit Ligroin am Rückflusskühler erhitzt wird. Hiebei bleibt eine kleine Menge einer Verunreinigung ungelöst. Der gelöste Antheil derselben scheidet sich beim Erkalten der Ligroinlösung zuerst als gelb

[1] B. 27 1497.

gefärbtes Öl ab, von welchem die nahezu farblose Lösung abgegossen wurde. Nach längerem Stehen derselben bilden sich kleine, fast farblose Krystallblättchen, deren Laugen beim vollkommenen Verdunsten des Ligroins eine Flüssigkeit abscheiden, die noch nicht näher untersucht wurde. Die Lösung des gelben Öles in Alkohol oder Äther scheidet bei mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung noch eine kleine Menge der vorerwähnten Krystalle ab. Die beiden krystallinischen Ausscheidungen wurden vereint wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und schieden sich endlich in Form feiner glänzender Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 117—118° (uncorr.) zeigten.

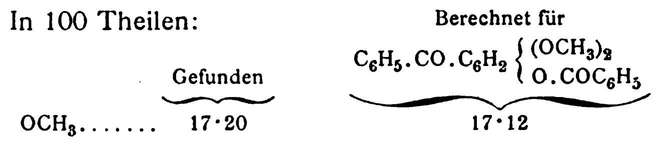
Da nun Hesse[1] für das Benzoylderivat des Hydrocotoins den Schmelzpunkt von 113° angibt und dasselbe als in Nadeln krystallisirend beschreibt, so habe ich behufs Aufklärung dieser differenten Beobachtungen aus Hydrocotoin, welches von E. Merck bezogen wurde, durch Schütteln der alkalischen Lösung desselben mit Benzoylchlorid das Benzoylhydrocotoin dargestellt. Dasselbe zeigte nach dem Reinigen den constanten Schmelzpunkt von 115—116° (uncorr.) und schied sich aus concentrirter alkoholischer Lösung in den von Hesse beschriebenen Nadeln ab, während aus verdünnten Lösungen sich dieselben feinen glänzenden Blättchen bilden, die auch aus dem synthetischen Producte erhalten wurden. Anderseits konnte auch dieses letztere beim Auflösen in wenig Alkohol in der Siedhitze nach dem Erkalten dieser concentrirten Lösung in Form von Nadeln erhalten werden. Der Unterschied in der Krystallform ist also vollkommen aufgeklärt und auch die Differenz im Schmelzpunkt beträgt nur mehr 2°, dürfte also auf eine unbedeutende Verunreinigung zurückzuführen sein. Endlich zeigte es sich noch, dass auch das Benzoylhydrocotoin aus Hydrocotoin in Ligroin nur in der Siedehitze löslich ist und sich aus dieser Lösung in kleinen Blättchen abscheidet. Die Identität des synthetischen Productes mit dem Benzoylderivate des Hydrocotoins zeigte auch die Methoxylbestimmung der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz.

---

[1] A. 282, 195.

0·2004 *g* Substanz liefern 0·2606 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5.CO.C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ O.COC_6H_5 \end{array} \right.$
OCH_3	17·20	17·12

Auch die Überführung des Benzoylderivates in das Hydrocotoin gelingt leicht. Beim Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis spaltet sich Benzoësäure nahezu quantitativ ab. Die mit Wasser verdünnte intensiv gelb gefärbte Lösung wird behufs Entfernung von eventuell unzersetztem Benzoylproducte mit Äther geschüttelt. Hierauf wurde der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit das Hydrocotoin mit Äther entzogen. Nach dem Abdestilliren hinterbleibt die Verbindung in Form der von Hesse bereits beschriebenen langen strohgelben Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt das synthetisch erhaltene Hydrocotoin den Schmelzpunkt 93—95° (uncorr.), während Jobst und Hesse[1] und übereinstimmend mit ihnen Ciamician und Silber[2] den Schmelzpunkt bei 98° fanden. Da aber ein aus Merck'schem Hydrocotoin durch Überführen in das Benzoylderivat, nachherige Verseifung, sowie Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Product auch denselben Fusionspunkt zeigte als das synthetisch erhaltene, so dürfte diese Differenz nicht wesentlich sein.

Das über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Hydrocotoin gab bei der Analyse und Methoxylbestimmung mit der Formel übereinstimmende Werthe.

I. 0·2470 *g* Substanz gaben 0·6282 *g* Kohlensäure und 0·1185 *g* Wasser.
II. 0·1787 *g* Substanz gaben 0·3205 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CO.C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ OH \end{array} \right.$
C	69·36	69·76[3]
H	5·33	5·42
OCH_3	23·72	24·03

[1] A. 199, 58.

[2] B. 24, 299.

[3] Jobst und Hesse, A. 199, 58 und übereinstimmend mit ihnen Ciamician und Silber, B. 24, 299 geben irrthümlich den berechneten Werth für Kohlenstoff mit 69·38 an.

Die soeben besprochene Synthese des Hydrocotoins unterscheidet sich sowohl von der von Ciamician und Silber l. c. durchgeführten Synthese des Methylhydrocotoins, als auch von den von Doebner[1] gefundenen Bildungsweisen der Benzoylderivate des Benzoresorcins und Benzobrenzcatechins, da bei all diesen Reactionen alle Hydroxyle entweder durch Methyl oder durch Benzoyl besetzt sind, während im Benzoylhydrocotoin ein Hydroxyl benzoylirt, zwei aber methylirt sind. Dem Benzoylhydrocotoin und folglich auch dem Hydrocotoin können also zwei verschiedene Formeln zukommen, je nachdem die Benzoylgruppe in die Para-Stellung zum benzoylirten oder zu einem der beiden methylirten Hydroxyle getreten ist. Schon mit Rücksicht auf eventuelle analoge Synthesen hat es ein Interesse, zu constatiren, welche der beiden Para-Stellungen durch die Benzoylgruppe besetzt wird. Ciamician und Silber[2] konnten die Stellung des Hydroxyls in Hydrocotoin nicht nachweisen, sie konnten folglich zwischen den zwei möglichen Formeln

OH; CH_3O, OCH_3; CO; I. — oder — OCH_3; CH_3O, OH; CO; II.

nicht entscheiden. Durch Anwendung einer Reaction, die bereits Ciamician und Silber[3] beim Cotoin ausgeführt hatten, gelang es diese Entscheidung herbeizuführen. Sie erhielten beim Behandeln von Cotoin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben dem Acetylcotoin noch ein Acetylproduct des *m*-Dioxy-β-Phenylcumarins, dessen Bildung das Vorhanden-

[1] A. 210, 256 und 261.
[2] B. 27, 419.
[3] B. 27, 411.

sein einer freien Hydroxylgruppe in der Ortho-Stellung zum Carbonyl voraussetzt. Dies ist auch thatsächlich in einer jeden der beiden für das Cotoin möglichen Formeln der Fall. Das Hydrocotoin hingegen kann nur, wenn es nach Formel II constituirt ist, ein Derivat des Phenylcumarins geben, nicht aber wenn ihm die Formel I zukommt. Nun erhielten allerdings Jobst und Hesse,[1] vom Hydrocotoin ausgehend, ausschliesslich ein Acetylderivat, dieser Versuch war aber nicht beweisend für die Constitution, da sie ohne Natriumacetat nur mit Essigsäureanhydrid acetylirt hatten. Thatsächlich bildet sich auch beim Kochen von Hydrocotoin mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben dem schon von Hesse beschriebenen Acetylderivate eine, wenn auch nur geringe Menge eines zweiten Productes, welches in Alkohol viel schwerer löslich ist und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt werden konnte. Die so erhaltenen feinen seideglänzenden Nadeln schmelzen bei 166—167° (uncorr.), während für das Acetylproduct Jobst und Hesse den Schmelzpunkt von 83° angeben. Die Menge dieser neuen Verbindung betrug bei Verarbeitung von 2 *g* Hydrocotoin 0·3 *g* und ist dieselbe der Dimethyläther des *m*-Dioxy-β-Phenylcumarins. Dies ergibt sich aus dem bei der Methoxylbestimmung erhaltenen Werthe, sowie aus der Isolirung des *m*-Dioxy-β-Phenylcumarins in dem bei dieser Bestimmung hinterbleibenden Rückstande.

Die Methoxylbestimmung wurde mit der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz vorgenommen und ergab einen Werth, der auf die Formel eines Dimethoxy Phenylcumarins stimmt.

0·1513 *g* Substanz geben 0·2498 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	21·84	21·98

Der Inhalt des Kölbchens wurde nach vollendeter Methoxylbestimmung in Wasser gegossen; hiebei scheidet sich eine in

[1] A. 199. 60.

Nadeln krystallisirende Substanz ab, die der Flüssigkeit mit Äther entzogen wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Schütteln mit schwefliger Säure beim Abdestilliren ein gelb gefärbtes Product, welches beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich in Form von kleinen weissen Nadeln abscheidet, die den Schmelzpunkt 227—229° (uncorr.) zeigen. Diese Verbindung ist also identisch mit dem *m*-Dioxy-β-Phenylcumarin, welches Kostanecki und Weber[1] synthetisch dargestellt haben, und welches Ciamician und Silber in Form des Acetylderivates des Monomethyläthers aus Cotoin erhielten. Die letzteren konnten aus diesem neben Acetylcotoin entstehenden Körper durch Abspalten der Acetylgruppe und des Methyls mit Jodwasserstoff auch das *m*-Dioxy-β-Phenylcumarin isoliren, für welches sie den Schmelzpunkt von 233—234° gefunden haben. Mein Product zeigt, wie bereits angegeben, den Schmelzpunkt 227—229°, und mit Rücksicht auf die kleine Menge desselben erscheint die Abweichung nicht wesentlich.

Die Verbindung vom Schmelzpunkt 166—167° ist also der

Dimethyläther des *m*-Dioxy-β-Phenylcumarins.

OCH_3

CH_3O O

C CO

CH

Durch die Bildung dieses Cumarinderivates ist für das Hydrocotoin die Formel II bewiesen. Demnach ist die Benzoylgruppe in die *o*-Stellung zum benzoylirten Hydroxyl (OH Schema II) des Benzoyldimethylphloroglucins getreten.

Schliesslich will ich noch die bereits in der Einleitung erwähnten Versuche, welche mit dem Monoäthylphloroglucin vorgenommen wurden, anführen.

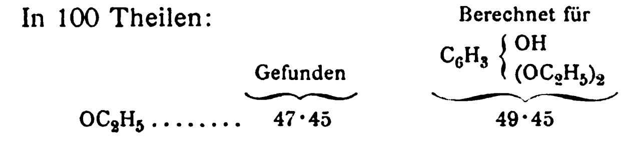
[1] B. 26, 2906.

Phloroglucinmonoäthyläther.

Die Darstellung desselben ist in der bereits citirten Arbeit[1] beschrieben, woselbst auch die Analyse und Äthoxylbestimmungen mitgetheilt wurden. Zu seiner weiteren Charakterisirung will ich noch Folgendes mittheilen. Er destillirt bei 30 *mm* Druck bei 220—221° (uncorr.) unzersetzt. Das bald krystallinisch erstarrende Destillat scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in den für diese Verbindung charakteristischen Krystallnadeln ab.

Beim Behandeln der äthylalkoholischen Lösung des Monoäthyläthers mit Salzsäuregas verwandelt sich derselbe, wie zu erwarten war, nahezu quantitativ in den Diäthyläther, der von den letzten Spuren des Ausgangsproductes nach der l. c. beschriebenen Methode getrennt werden konnte. Der so erhaltene Diäthyläther zeigte den richtigen Schmelzpunkt und gab bei der Äthoxylbestimmung mit der Formel übereinstimmende Werthe.

0·2101 *g* Substanz gaben 0·5190 *g* Jodsilber.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ (OC_2H_5)_2 \end{cases}$
OC_2H_5	47·45	49·45

Bei der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf den Monoäthyläther entsteht nicht der Triäthyläther, sondern es bildet sich ein Gemisch der Pseudoäther, wie dies Herzig und Zeisel[2] für das Phloroglucin bereits bewiesen haben. Es zeigt mithin der Monoäthyläther auch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Cotoin, in welchem ebenfalls eine Hydroxylgruppe des Phloroglucinrestes alkylirt ist. Ciamician und Silber[3] erhielten aus diesem Naturproducte bei der Methylirung nicht den entsprechenden Triäther, das Methylhydrocotoin, sondern einen Pseudoäther. Behufs Darstellung der Pseudoäther wurde die alkoholische Lösung des Monoäthyläthers mit Jodäthyl und Kali so lange

[1] M. 18, 347.
[2] M. 9, 217.
[3] B. 27, 417.

gekocht, bis eine in Wasser gegossene Probe neutral reagirte. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodäthyls hinterbleibende Rückstand wird in Wasser vertheilt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieses ätherische Extract gab an verdünnte Alkalien bloss eine geringe Menge eines Öles ab, das nicht weiter untersucht wurde. Der Äther hinterliess nach dem Schütteln mit schwefliger Säure beim Abdestilliren eine zähe Flüssigkeit, die die Phloroglucinreaction nicht mehr zeigte, und nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° bei der Analyse und Äthoxylbestimmung Zahlen gab, die auf ein Gemisch der Pseudoäther hindeuten.

I. 0·2145 *g* Substanz gaben 0·5571 *g* Kohlensäure und 0·1792 *g* Wasser.
II. 0·2702 *g* Substanz gaben 0·4744 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$
	I	II	
C	70·83	—	68·57
H	9·28	—	8·57
OC_2H_5	—	33·72	64·28

Da mir nur eine geringe Menge dieser Substanz zur Verfügung stand, so verzichtete ich auf eine Trennung.

Versuche, aus dem Monoäthyläther ein Oxim darzustellen, misslangen bisher stets, woraus allerdings nicht der stringente Schluss gezogen werden kann, dass das Oxim sich nicht bilden könne. Von einem Körper, der Pseudoäther gibt, sollte man nach den Erfahrungen, die beim Phloroglucin gemacht wurden, annehmen, dass er auch ein Oxim bilden könne. Die Nichtexistenz desselben wird aber plausibel, wenn man bedenkt, dass der Monoäthyläther des Phloroglucins mit dem Resorcin bis zu einem gewissen Grade vergleichbar ist. Letzteres gibt zwar Pseudoäther,[1] kann aber, wie dies Baeyer[2] nachgewiesen hat, in kein Oxim übergeführt werden.

Der Phloroglucinmonoäthyläther gibt auch eine Acetylverbindung. Er wird mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, hierauf das überschüssige Reagens im Vacuum abdestillirt. Da der Rückstand keine Tendenz zum

[1] Herzig und Zeisel, M. 10, 147.
[2] B. 19, 163.

Krystallisiren zeigt, wird derselbe der Destillation im Vacuum unterworfen. Hiebei geht die Verbindung bei 30 *mm* Druck bei 194—196° (uncorr.) unzersetzt über und erstarrt bald zu einer krystallinischen weissen Masse, die in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther sehr leicht löslich ist und auch von Ligroin in der Wärme leicht aufgenommen wird. Aus allen diesen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Ligroins, scheidet sich das Acetylderivat zunächst ölig ab, und dauert es einige Zeit, bis dasselbe krystallinisch erstarrt. Die Ligroinlösung gibt beim Verdunsten zu Drusen verwachsene, kleine farblose Krystallblättchen, die den Schmelzpunkt von 40—42° (uncorr.) zeigen. Die Analyse und Äthoxylbestimmung dieses im Vacuum über Schwefelsäure zur Constanz gebrachten Productes stimmt vollständig auf ein Diacetylderivat des Phloroglucinmonoäthyläthers. Die Acetylbestimmung jedoch, die Herr Dr. Wenzel nach seiner unlängst veröffentlichten Methode[1] vorzunehmen die Güte hatte, ergab ein Manco von etwa 4%. Auch Herr Prof. Herzig hat, als er obgenannte Methode auf das Triacetylphloroglucin anwendete, ein Minus an Acetyl erhalten, und konnte in diesem Falle auch gleichzeitig constatiren, dass hiebei eine gelb gefärbte Substanz entsteht, die ihre Bildung offenbar der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Acetylderivat verdankt, und über welche er seinerzeit berichten wird. Da nun mein Monoäthylphloroglucindiacetat bei der Acetylbestimmung auch eine gelb gefärbte Verbindung gibt, so glaube ich, dass auch hier durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure eine Condensation eingetreten ist.

I. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·4468 *g* Kohlensäure und 0·1075 *g* Wasser.

II. 0·2398 *g* Substanz gaben 0·2293 *g* Jodsilber.

III. 0·3111 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 23·3 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·0995 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}OC_2H_5\\(O.COCH_3)_2\end{array}\right.$
	I	II	III	
C	60·32	—	—	60·50
H	5·91	—	—	5·88
OC_2H_5	—	18·36	—	18·90
CH_3CO	—	—	31·98	36·13

[1] M. 18, 659.

Zum Schlusse wurde noch die Benzoylverbindung des Phloroglucinmonoäthyläthers dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* desselben in 80 cm^3 Kalilauge (specifisches Gewicht 1·13) gelöst und mit 10 *g* Benzoylchlorid geschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, das bald erstarrt. Die krystallinischen Krusten wurden mit Wasser gewaschen und betrug ihre Menge lufttrocken 1·5 *g* (ber. 2·3 *g*). Dieses Product löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Ligroin. Beim Umkrystallisiren aus Ligroin scheiden sich fast farblose Blättchen ab, die den Schmelzpunkt von 75—77° (uncorr.) zeigen. Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Äthoxylbestimmung einen mit dem für ein Dibenzoylmonoäthylphloroglucin berechneten übereinstimmenden Werth.

0·2447 *g* Substanz liefern 0·1496 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_5 \\ (O.COC_6H_5)_2 \end{cases}$
OC_2H_5	11·74	12·43

Über die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure

von

Dr. **Julius Zellner.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1897.)

Die Gehaltsbestimmung der freien Fluorwasserstoffsäure ist zwar eine selten vorkommende Aufgabe; immerhin aber dürften die folgenden Bemerkungen vielleicht desshalb auf einiges Interesse Anspruch machen, weil die Fluorbestimmung sowohl nach der Rose'schen Methode, wie auch nach den massanalytischen Verfahren,[1] welche das Fluor durch Überführung in Fluorsilicium und Zersetzung desselben durch Wasser bestimmen, für die Anwendung auf freie Flusssäure zu umständlich ist.

In den Lehrbüchern finden sich betreffs der Möglichkeit die Fluorwasserstoffsäure direct zu titriren, widersprechende Angaben. Soweit meine Erfahrungen reichen, kann man die Fluorwasserstoffsäure mit Hilfe von Kalilauge und Phenolphtalein ohneweiters acidimetrisch bestimmen, wenn man zu der Säure einen ziemlichen Überschuss von Alkali zusetzt, kurze Zeit aufkocht und heiss zurücktitrirt. Die so erhaltenen Zahlen stimmen hinreichend mit den gewichtsanalytisch gefundenen überein, wie folgende Beispiele zeigen mögen, welche in der Weise ausgeführt wurden, dass in derselben Portion der Säure dieselbe erst durch Massanalyse und hierauf durch Gewichtsanalyse bestimmt wurde:

---

[1] Archibald Liversidge, chemical News, 24, 226. Penfield, Fresenius Zeitschrift, 21, 120.

I. 8·369 *g* Säure verbrauchten 47·9 cm^3 KOH vom Titre 1 cm^3 KOH = 0·00912 *g* HF und gaben 0·8495 *g* CaF_2.

II. 3·582 *g* Säure verbrauchten 30·0 cm^3 KOH vom Titre 1 cm^3 KOH = 0·00912 *g* HF und gaben 0·537 *g* CaF_2.

III. 2·968 *g* Säure verbrauchten 69·2 cm^3 vom gleichen Titre wie II. und gaben 1·248 *g* CaF_2.

IV. 1·118 *g* Säure verbrauchten 38·5 cm^3 KOH vom gleichen Titre und gaben 0·690 *g* CaF_2.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Massanalytisch.........	5·22	7·63	21·27	31·40
Gewichtsanalytisch	5·20	7·68	21·56	31·65

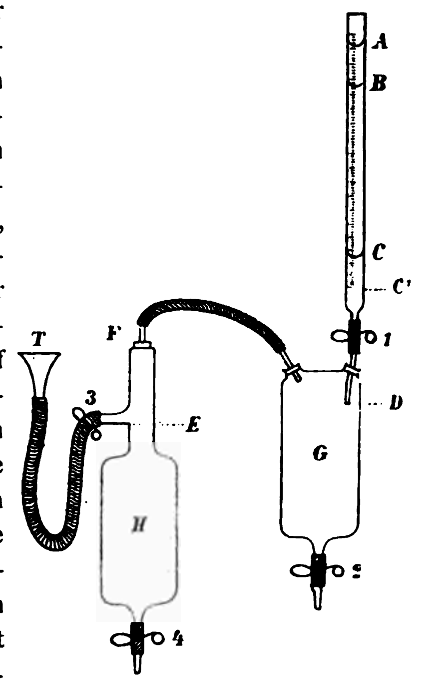
Titrirt man in der Kälte, so findet man unter einander stimmende, aber bedeutend zu niedrige Zahlen. Die Differenzen zwischen Mass- und Gewichtsanalyse betragen bis zu 1% und darüber.

Das Abwägen der Flusssäure führt man recht genau in einem cylindrischen Hartgummigefäss aus, wie ich überhaupt bei der Analyse der Flusssäure die Anwendung des Platins nach Thunlichkeit umgehe. Der Boden des Gefässes hat einen durchbohrten Ansatz, an diesen wird mit Hilfe eines Stückchens Paragummischlauches, der durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann, ein kleines, in eine feine Spitze endendes Hartgummiröhrchen befestigt, von gleicher Form und Grösse wie die gläsernen Ablaufröhrchen, welche man bei Quetschhahnburetten anwendet, um ein tropfenweises Ausfliessen der Säure zu ermöglichen. Der ganze kleine Apparat, der aus Hartgummi leicht und billig herzustellen ist, wiegt im gefüllten Zustande etwa 60 *g*. Derselbe wird mit Hilfe eines Platindrahtes an der Wagschale befestigt, gewogen, durch Öffnen des Quetschhahnes ein beliebiges Quantum ausfliessen gelassen und die ausgeflossene Säure durch Zurückwägen bestimmt.

Zum genauen Abmessen bestimmter Volumina von Flusssäure habe ich den folgenden Apparat angewendet, dessen Princip vielleicht auch für andere Zwecke, bei denen es sich darum handelt, aus einem undurchsichtigen oder nicht calibrir-

barem Gefäss bestimmte Flüssigkeitsmengen abfliessen zu lassen, Anwendung finden kann.

Dasselbe besteht aus einer gewöhnlichen Burette, welche durch einen Gummischlauch mit einem Glasröhrchen verbunden ist; dieses letztere ragt durch einen Gummipfropfen in das Innere des mit 3 Ansätzen versehenen Gefässes *G*; der abwärtsragende Ansatz wird durch ein Stückchen Gummischlauch sammt Quetschhahn (2), der andere durch einen Gummipfropfen verschlossen, dem ein kleines Stück Hartgummirohr eingepasst ist; an diesem letzteren ist ein starkwandiger Gasschlauch befestigt, der anderseits an das Hartgummigefäss *H* in gleicher Weise durch ein Hartgummiröhrchen sammt Gummipfropf angeschlossen ist. Das Gefäss *H* hat ausserdem noch zwei Öffnungen, an die eine wird ein Kautschukschlauch mit einem in eine feine Spitze endenden Hartgummiröhrchen angesteckt, an den anderen Ansatz schliesst sich ein dickwandiger Gasschlauch, ebenfalls mit Klemme versehen, in welchen ein Hartgummitrichter *T* eingesteckt wird.



Man arbeitet mit diesem Apparate in folgender Art: man füllt die Burette mit Wasser und öffnet den Hahn 1, bis das Röhrchen bis *D* mit Wasser gefüllt ist, dann schliesst man denselben und öffnet den Hahn (2), durch welchen das überschüssige Wasser abläuft. Nun giesst man nach dem Öffnen des Quetschhahnes (3) durch den Trichter *T*, der über dem seitlichen Ansatz *E*, aber unterhalb *F* befestigt sein muss, die abzumessende Säure. Sobald das Gefäss *H* gefüllt ist und die Säure daher im Trichter nicht mehr sinkt, giesst man denselben

aus, wobei er möglichst tief gesenkt wird, so dass die Säure bis zum Niveau von E ausfliessen kann. Dann schliesst man die Hähne 2 und 3 und füllt die Burette bis zum Nullpunkt mit Wasser.

Wenn auf diese Weise der Apparat gefüllt ist, verfährt man zur Abmessung der Säure folgendermassen: man öffnet den Hahn (1), ein gewisses Quantum *(a)* des Wassers wird in das Gefäss *(G)* einfliessen und der Meniscus an einem bestimmten Punkte B stehen bleiben, wenn der Apparat tadellos in allen Verbindungen abgedichtet ist. Nun lässt man durch Öffnen des Hahnes (4) die Flusssäure ausfliessen, während welcher Zeit das Wasser aus der Burette ebenfalls abfliesst, bis man den Quetschhahn (4) wieder schliesst; der Meniscus in der Burette bleibt dann wieder an einem bestimmten Theilstriche C stehen, das Volum von B bis C sei b.

Die Berechnung des ausgeflossenen Säurequantums gestaltet sich in folgender Art: man bestimmt ein für alle Mal den Rauminhalt des Gefässes *(G)* und der Verbindung mit dem Gefässe *(H)* bis zum Niveau *(E)*, und zwar entweder durch einen Blindversuch, indem man das aus H abfliessende Wasser misst, oder durch directe Calibrirung in der Weise, dass man die Gefässe *(G)* und *(H)* mit Wasser füllt, die Hähne (2) und (3) öffnet und die Menge des abgeflossenen Wassers bestimmt. Das so erhaltene Volum, das man leicht auf $^1/_2\ cm^3$ genau bestimmen kann, sei v. Endlich misst man noch ein für alle Mal die Höhe AD und die Höhe, welche 1 *cm* der Scala einnimmt.

Ist der Barometerstand in Wasser ausgedrückt B, h_1 die Höhe DB, h_2 die Entfernung CD und x die Menge der abgeflossenen Säure, so muss mit Bezugnahme auf die oben angegebene Bezeichnung die Gleichung bestehen:

$$(v-a)(B+h_1) = (v+x-a-b)(B+h_2).$$

Daraus folgt

$$(v-a)(h_1-h_2) = (x-b)(B+h_2)$$

und

$$x = b + \frac{(v-a)(h_1-h_2)}{B+h_2}.$$

Die Formel gilt nur für den Fall, dass die Temperatur während des Versuches constant ist, was für die kurze Zeit einer Titration immer zu erreichen ist. Die Tension des Wasserdampfes braucht in die Berechnung nicht aufgenommen zu werden.

Bei meinem Apparate war $v = 158\cdot 8\, cm^3$, $AD = 63\cdot 3\, cm^3$, die Höhe eines Cubikcentimeters der Theilung $= 0\cdot 80\, cm$. Zur Controle der Genauigkeit wurden z. B. folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Anfänglicher Stand in der Burette ..... 3·6 } $a = 7\cdot 7\, cm^3$
Stand B .... 11·3 }
Stand C .... 49·8 } $b = 38\cdot 5\, cm^3$

$$B = 748\, mm\ \mathrm{Hg} = 1017\cdot 28\, cm\ H_2O$$
$$h_1 = 54\cdot 26\, cm$$
$$h_2 = 23\cdot 46,\ C_1D = 23\cdot 3\, cm;$$

daraus berechnet

$$x = 42\cdot 98\, cm^3$$

direct gemessen

$$x = 42\cdot 90\, cm^3.$$

2. Anfänglicher Stand .... 33·55 } $a = 4\cdot 4\, cm^3$
Stand B .... 37·95 }
Stand C .... 47·80 } $b = 9\cdot 85\, cm^3$

$$B = 750\, mm\ \mathrm{Hg} = 1020\cdot 00\, cm\ H_2O$$
$$h_1 = 32\cdot 84\, cm$$
$$h_2 = 24\cdot 96\, cm,\ C'D = 23\cdot 3\, cm;$$

berechnet

$$x = 11\cdot 01\, cm^3$$

gemessen

$$x = 10\cdot 95\, cm^3.$$

Zum Schlusse möchte ich noch einige Bemerkungen über die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flusssäure machen. Zu derselben verwende ich Hartgummipyknometer, welche allerdings den Nachtheil haben, dass sie schwer bis zur Constanz des Gewichtes trocken zu bekommen sind, weshalb es sich empfiehlt, den Boden abschraubbar zu machen. Für

mindergradige Flusssäure kann man sich zweckmässig eines Senkkörpers bedienen, dessen metallener Kern mit einer dicken Schichte von Hartpech überzogen ist; in dasselbe wird ein feiner Platindraht eingeschmolzen. Das Theerhartpech ist gegen Flusssäure bekanntlich ganz indifferent. Die auf beiderlei Art gewonnenen Zahlen sind bis auf eine Einheit der dritten Decimale genau.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass die in den Lehrbüchern sich findende Angabe Bineau's, dass die Säure von 1·15 specifischem Gewichte 35·35% HF enthält, nicht richtig ist. Ich fand bei nahezu chemisch reiner Säure von 1·148 specifischem Gewichte einen Procentgehalt von 41·1% HF, bei einer minder reinen Säure von 1·162 specifischem Gewichte einen Gehalt von 40·42 HF, so dass die obige Angabe bedeutend zu niedrig ist.

Fluorwasserstoffsäuren verschiedener Provenienz zeigen oft ziemlich verschiedene specifische Gewichte bei nahezu gleichem Procentgehalte an freier Säure, weil Verunreinigung durch Kieselflusssäure sehr die Dichte beeinflusst.[1] Die sonstigen Verunreinigungen der Flusssäure betragen bloss einige Tausendtel Procent und bestehen aus Farbstoff und etwas Eisen, herrührend aus den Gummigefässen.

Ich behalte mir Mittheilungen über die Trennung der Flusssäure von der Kieselflusssäure, sowie über die Beziehungen zwischen specifischem Gewichte und Procentgehalt der Flusssäure vor.

---

[1] Sowohl bei Titration wie Gewichtsanalyse nach Rose wird H_2SiF_6 als HF mitbestimmt; daher stimmen dieselben auch bei beträchtlichem Gehalte an H_2SiF_6 mit einander überein. Man erhält so natürlich nur die Gesammtmenge an freier Säure, nicht die wirklich vorhandene Flusssäure.

XXVI. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1897.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 18, Heft IX (December 1897).

Das k. u. k. Reichs-Kriegsministerium »Marine-Section« gibt Nachricht von dem am 5. December l. J. plötzlich erfolgten Hinscheiden Sr. Excellenz des Herrn Marine-Commandanten und Chef der Marine-Section Admiral Maximilian Freiherrn Daublebsky von Sterneck zu Ehrenstein.

Der Vorsitzende gedenkt der glänzenden militärischen Eigenschaften des Hingeschiedenen, sowie der grossen Liebe desselben zur Wissenschaft, auf welchem Gebiete ihm die kaiserliche Akademie als mächtigem Förderer ihrer Bestrebungen, insbesondere für das Zustandekommen und die Erfolge ihrer seit einer Reihe von Jahren durchgeführten oceanographischen Forschungen zum bleibenden Danke verpflichtet ist. Zugleich bemerkt der Vorsitzende, dass seitens des Präsidiums der kaiserlichen Akademie das Beileid über diesen schmerzlichen Verlust dem Präsidium der k. u. k. Marine-Section im schriftlichen Wege zum Ausdruck gebracht wurde.

Laut telegraphischer Nachricht ist S. M. Schiff »Pola« am 2. December zu viertägigem Aufenthalt in Perim eingelaufen. An Bord Alles wohl.

Herr Dr. H. Luggin in Karlsruhe spricht den Dank aus für die ihm zur Durchführung seiner Untersuchungen auf dem Gebiete der Photoelektricität und der Photochemie von der kaiserlichen Akademie aus der Ponti-Widmung gewährte Subvention.

Herr Ingenieur S. Wellisch in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Das Alter der Welt.«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Gustav Jäger, betitelt: »Zur Frage des Widerstandes, welchen bewegte Körper in Flüssigkeiten und Gasen erfahren«.

XXVII. SITZUNG VOM 16. DECEMBER 1897.

Erschienen: Denkschriften, Bd. 64 (Jahrgang 1897).

Laut telegraphischer Nachricht ist S. M. Schiff »Pola« am 14. December zu dreitägigem Aufenthalt in Mokka eingelaufen. An Bord Alles wohl.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im ersten chemischen Universitäts-Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über eine neue Synthese des Phloroglucins« von E. Flesch.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine in seinem Institute von Herrn G. Dimmer ausgeführte Arbeit vor: »Über die Absorptionsspectren von Didymsulfat und Neodymammonnitrat«.

Derselbe legt ferner eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführte Arbeit vor: »Über die ultravioletten Funkenspectren der Elemente (X. Mittheilung)«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Prof. P. Volkmann an der Universität in Königsberg i. Pr.: »Über die Frage nach dem Verhältnisse von Denken und Sein und ihre Beantwortung durch die von der Naturwissenschaft nahegelegte Erkenntnisstheorie«.

Der Vorsitzende theilt einen von dem Leiter der wissenschaftlichen Expedition S.M. Schiff »Pola«, w.M. Herrn Hofrathe Dr. Steindachner, aus dem Rothen Meere eingelangten Bericht, ddo. Assab, 29. November und Nachtrag vom 30. November 1897 im Auszuge mit.

Über eine neue Synthese des Phloroglucins

von

E. Flesch.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einigen Jahren hat J. Pollak[1] gelegentlich einer Untersuchung über die Amidoderivate des Phloroglucins die Thatsache constatirt, dass das Diäthylamidomonooxybenzol beim Kochen mit Wasser zerfällt, und neben Äthylamin in nahezu quantitativer Ausbeute Phloroglucin liefert. Bald darauf hat K. Oettinger[2] im hiesigen Laboratorium versucht, die Hydrolyse des Triamidophenols vorzunehmen, um so zu einem Phentetrol zu gelangen. Durch anhaltende Behandlung der salzsauren Verbindung des 1, 2, 3, 5-Triamidophenols mit siedendem Wasser unter Ausschluss von Luft findet jedoch nur eine Auswechslung von zwei Amidogruppen durch Hydroxyl statt, und daher hat Oettinger zunächst ein Trioxyamidobenzol $C_6H_2(NH_2)(OH_3)$ erhalten, welches seine Amidogruppe erst bei energischer Behandlung mit Wasser durch Hydroxyl ersetzen lässt. Die Reaction findet bei einer Temperatur, welche zwischen 150 bis 160° C. liegt, statt. Die Ausbeute an 1, 2, 3, 5-Phentetrol bei diesen Versuchen war, wenn man die mühevolle Reinigung in Berücksichtigung zieht, eine zufriedenstellende.

Im weiteren Verfolg dieser interessanten Umwandlung hat A. Pfob[3] versucht, durch Wassereinwirkung aus dem 2-Metoxy-4-Amidophenol den 2-Methyläther des Oxyhydrochinons darzustellen. Bei der Siedetemperatur des Wassers findet auch hier eine Hydrolyse nicht statt, und erfolgt erst bei Temperaturen

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIV, 401.

[2] Monatshefte für Chemie, XVI, 248 und 256.

[3] Monatshefte für Chemie, XVIII, 476.

von 150—160° C. Die Ausbeuten an 2-Methoxy-Hydrochinon waren jedoch gering, da eine vollständige Auswechslung der Amidogruppen, wie sie bei den Versuchen von Pollak und Oettinger erzielt wurden, nicht herbeigeführt werden konnte.

Im letzten Hefte der Berliner Berichte, S. 3568, veröffentlicht Herr Jakob Mayer eine Notiz über »die Umwandlung von Aminen in Phenole,« und zeigt, dass beim Erhitzen von Metaphenylendiamin mit verdünnter Salzsäure, 20% iger Schwefelsäure, Lösungen von Chlorzink und dergleichen, bei Temperaturen von 160—250° Resorcin gebildet wird. Paraphenylendiamin lieferte Hydrochinon, aus Orthoamidophenol liess sich Brenzcatechin bilden. Am Schlusse seiner Mittheilung hebt er hervor, dass diese Reactionen die Umkehrung der langbekannten Überführung von Phenolen in die entsprechenden Amine durch Ammoniak darstellen. Dabei erwähnt er auffallender Weise die im hiesigen Laboratorium von Pollak, Oettinger und Pfob ausgeführten Arbeiten, die ja doch viel früher dasselbe Ergebniss geliefert haben, nicht.

Die Mittheilung Mayer's bemüssigt mich aber, die Resultate einer Untersuchung, die ich vor längerer Zeit begonnen habe, zu veröffentlichen, und zwar beabsichtige ich, die Hydrolyse der Triamidobenzole durchzuführen, und habe zunächst das symmetrische Triamidobenzol in dieser Richtung untersucht.

Bei der Ähnlichkeit dieses Körpers mit dem 1, 2, 3, 5-Triamidophenol war mit Rücksicht auf die Resultate Oettinger's zu erwarten, dass dasselbe zunächst im Sinne der Gleichung

$$C_6H_3\underbrace{NH_2}_{1}-\underbrace{NH_2}_{3}-\underbrace{NH_2}_{5}+2H_2O = \underbrace{C_6H_3NH_2-OH-OH}_{\text{Phloramin}}+2H_3N$$

Phloramin liefert, welches dann weiter Phloroglucin bilden könnte. Die Versuche haben nun gezeigt, dass der Ersatz der Amidogruppen im symmetrischen Triamidobenzol durch Hydroxyl mit ausserordentlicher Leichtigkeit vollständig erfolgt, und dass dadurch in quantitativer Ausbeute Phloroglucin erhalten wird, ohne dass die Bildung von Zwischenproducten stattfinden würde.

Ich will nun in den folgenden Blättern die Resultate meiner Versuche und die dabei eingehaltenen Bedingungen genau beschreiben.

Das symmetrische Triamidobenzol habe ich aus dem käuflichen symmetrischen Trinitrobenzol dargestellt. Da jedoch die Handelswaare neben symmetrischem Trinitrobenzol andere Nitroproducte, vornehmlich Dinitrobenzol enthält, habe ich dasselbe nach der Methode von Hepp[1] in die Anilindoppelverbindung übergeführt. Das aus dieser Doppelverbindung durch Salzsäure abgeschiedene Trinitrobenzol zeigte nach dem Umkrystallisiren alle angegebenen Eigenschaften und besass den Schmelzpunkt von 121° C.

Die Amidirung des gereinigten Präparates wurde mit Hilfe von Zinn und Salzsäure conform den Angaben Heintzel's[2] durchgeführt.

Für die Darstellung des Triamidoproductes im Grossen empfiehlt es sich, die Lösung nach der Reduction im Vacuum abzudestilliren, um den Überschuss von Salzsäure zu entfernen.

Bei Verwendung von 100 *g* Trinitrobenzol, 400 *g* Zinn und der entsprechenden Salzsäure erhielt ich einen Destillationsrückstand, der in 10 *l* Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte wasserhelle Lösung destillirt man wieder im partiellen Wasserstoff-Vacuum zur Trockene ein. Der Rückstand bildet — vorausgesetzt, dass in die Destillationsgefässe, solange dieselben warm waren, keine Luft eingedrungen ist — eine weisse krystallinische Masse, die von Wasser leicht und fast farblos gelöst wird.

Durch das Eindampfen der Lösung im Vacuum erhält man selbstverständlich viel bessere Ausbeuten der Salzsäureverbindung des Triamidobenzols, weil man auch die Waschwässer des Schwefelzinn-Niederschlages verwerthen kann, was nach der sonst gebräuchlichen Methode der Abscheidung der höher amidirten Phenole und Benzole (Fällen durch concentrirte Salzsäure) nicht möglich ist.

Das so gewonnene salzsaure Triamidobenzol habe ich im Vacuum über Kalk bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, um alle freie Säure zu verflüchtigen.

---

[1] Annalen der Chemie und Pharm. 215, S. 346 und 356.

[2] Journal für prakt. Chemie, 1867, 1.

Zersetzung des Triamidobenzols durch Wasser.

Wie Eingangs bemerkt, spaltet eine wässerige Lösung von symmetrischem Triamidobenzol beim anhaltenden Kochen im Sinne der Gleichung

$$C_6H_3(NH_2)_3+3HCl+3H_2O=3NH_4Cl+C_6H_6O_3$$

Salmiak ab und bildet Phloroglucin.

Zur Durchführung dieser Reaction habe ich je 50 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz in 2—5 *l* Wasser (aus welcher vorher alle Luft durch Kochen ausgetrieben und welches im Wasserstoffstrom erkalten gelassen wurde) aufgelöst. Um Lufteinwirkung vollständig fernzuhalten, wird durch den Kolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung ist, während des Erhitzens, das acht Stunden andauern muss, ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet. Im Verlaufe des Kochens tritt eine auffällige Veränderung eigentlich nicht ein. Die Lösung des salzsauren Triamidobenzols, die anfangs schwach gelblich gefärbt war, nimmt nach der angegebenen Zeit einen schwach bräunlichgelben Farbenton an.

Die Flüssigkeit zeigt nun nicht mehr die Eisenreaction des Triamidobenzols, sondern gibt eine rein violette Farbe auf Zusatz von Eisenchlorid. Auch beobachtet man, dass nach beendetem Erhitzen die Flüssigkeit, bei Zusatz von Kali erwärmt, lebhaft Ammoniak entwickelt. Nach der Einwirkung destillirt man etwa drei Viertel des Wassers im Vacuum ab. Beim Abkühlen dieser concentrirten Flüssigkeit scheiden sich gelblichgrau gefärbte Krystallblättchen ab, die sofort als Phloroglucin zu erkennen waren. Die von den Krystallen abgesaugte Lauge liefert beim Eindampfen im Vacuum neue Quantitäten desselben. Aus den letzten zur Trockene gebrachten Laugen endlich erhielt ich ein Gemenge dieses Körpers mit Chlorammonium. Die vereinten Rohausscheidungen liefern nach 2—3 maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Entfärbung mit Thierkohle, tadellos reines Phloroglucin. Um ein völlig farbloses krystallinisches Product zu erhalten, ist es nöthig, die wässerigen oder die verdünnt alkoholischen Lösungen im Vacuum abzudestilliren.

Die Ausbeute des Phloroglucins aus Triamidobenzol ist eine ausgezeichnete. Ich erhielt aus 50 *g* salzsaurem Triamidobenzol 27 *g* reines krystallwasserhältiges Product, was einer Ausbeute von 79% entspricht. Ich habe jedoch auch Ausbeuten bis zu 90% erzielt.

Das nach dem angegebenen Verfahren gereinigte Phloroglucin bildet farblose Tafeln. Die mässig concentrirte Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine prächtig blauviolette Farbenreaction, die auf Zugabe von kohlensaurem Natron verschwindet. Die Krystalle werden von concentrirter Schwefelsäure in mässiger Wärme aufgenommen, und geben eine absolut farblose Lösung. Diese Reaction spricht für die ausserordentliche Reinheit des Präparates, da unreines Phloroglucin durch Schwefelsäure meist mit dunkelgelber, dunkelbrauner oder braunrother Farbe gelöst wird. Selbstverständlich erleidet diese Lösung auf Zusatz von Essigsäureanhydrid keine Veränderung.

Der Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten wasserfreien Phloroglucins wurde zu 210—212° C. gefunden.

Die Analyse des bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparates ergab Zahlen, welche die Identität des Phloroglucins zweifellos feststellen.

0·1794 *g* Substanz gaben 0·3746 Kohlensäure und 0·0728 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56·94	57·14
H	4·90	4·76

Die Krystallwasserbestimmung ergab einen Werth, der mit der aus der Formel $C_6H_6O_3+2H_2O$ gerechneten in völliger Übereinstimmung steht.

1·8805 Substanz verloren bei 100° C. 0·4186 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Wasser	22·26	22·22

Barth und Schreder[1] haben bekanntlich durch directe Hydroxylirung des Resorcins das Phloroglucin zuerst synthetisch

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 417.

dargestellt. Diese Methode, welche auch zur technischen Gewinnung desselben Anwendung findet, hat den Nachtheil, dass die Reindarstellung ziemlich mühevoll und verlustbringend ist, da die Trennung des Diresorcins, welches neben Phloroglucin beim Verschmelzen des Resorcins mit Ätznatron entsteht, nur sehr schwierig durchzuführen ist.

Die Gewinnung des Phloroglucins aus dem Triamidobenzol dagegen gestaltet sich ausserordentlich einfach, da Nebenproducte überhaupt nicht gebildet werden, und überdies hat sie noch den Vorzug, dass das Ausschütteln von Flüssigkeiten mit Äther umgangen ist, und daher dürfte dieses Verfahren wohl das zweckmässigste und einfachste sein, um grössere Mengen Phloroglucin darzustellen.

Anschliessend an diese Versuche habe ich, um die Darstellung des symmetrischen Trinitrobenzols zu umgehen, getrachtet, von der Pikrinsäure ausgehend, zum Phloroglucin zu gelangen. Dieses Vorhaben hat sich in überraschend einfacher Weise zur Ausführung bringen lassen.

Pikrinsäure wurde zunächst in der von Klemm[1] angegebenen Weise in Pikrylchlorid verwandelt ($C_6H_2(NO_2)_3Cl$). Dieses Chlorid lässt bei Einwirkung von Wasserstoff, der aus Zinn und Salzsäure entwickelt wird, das Chlor rücksubstituiren, und bildet im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_2(NO_2)_3Cl + 15\,Sn + 34\,HCl = \\ = 15\,SnCl_2 + 2\,[C_6H_3(NH_2)_3 + 3\,HCl] + 12\,H_2O$$

in vorzüglichen Ausbeuten salzsaures Triamidobenzol; nur ein sehr kleiner Theil des Pikrylsäurechlorids wird dabei offenbar in Folge partiellen Austausches von Chlor durch Hydroxyl in Triamidophenol verwandelt.

Die Reduction wird in derselben Weise durchgeführt wie die des Trinitrobenzols. Beim Übergiessen des Gemenges von Zinn und Pikrylchlorid mit concentrirter Salzsäure tritt anfänglich keine Reaction ein. Erwärmt schmilzt das Chlorid, und endlich kommt ein Moment, wo eine stürmisch verlaufende Reaction sich einstellt. Die Aufarbeitung dieser Reactionsmassen

[1] Journal für prakt. Chemie, I, 150.

wird nun in der früher bei der Darstellung des Triamidobenzols beschriebenen Weise durchgeführt, ebenso die Hydrolyse auch in derselben Art wie früher vorgenommen wird. Die kleinen Beimischungen von Triamidophenol werden beim anhaltenden Kochen gefällt und bilden humöse Flocken, von welchen filtrirt wird.

Die erzielten Ausbeuten waren in jeder Hinsicht zufriedenstellend.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf symmetrisches Triamidobenzol.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Triamidobenzol seine Amidogruppen gegen Hydroxyl vertauschen lässt, liess vermuthen, dass auch bei Einwirkung anderer Agentien ein partieller oder vollständiger Austritt der Amidogruppe erfolgt.

Ich habe daher auf die Salzsäureverbindung des Triamidobenzols Essigsäureanhydrid einwirken lassen und erwartete, zu Acetylverbindungen des Phloramins, beziehungsweise zu solchen des Diamidophenols zu gelangen. Die Versuche haben nun gezeigt, dass die Acetylirung je nach den Einwirkungstemperaturen in verschiedener Weise verläuft.

Wird 1 Theil salzsaures Triamidobenzol mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid so lange auf 138° erhitzt, bis die anfänglich eintretende Acetylchlorid-Entwicklung ihr Ende erreicht hat, so ist die Masse vollständig gelöst und besitzt eine tief braungelbe Farbe. Wird nun der Überschuss des Anhydrids im Vacuum abdestillirt, so hinterbleibt eine harzige dunkelbraune Masse, welche den Geruch des Acetamids besitzt. Die alkoholische oder wässerige Lösung dieses Reactionsproductes liefert beim Entfärben und Abdunsten hellgelb gefärbte, nicht krystallisirende Substanzen, auf deren nähere Untersuchung ich nicht einging. Die Bildung des Acetamids aber beweist, dass wirklich durch Essigsäureanhydrid bei 138° eine partielle Abspaltung von Amidoresten eingetreten ist.

Erhitzt man das salzsaure Triamidobenzol mit der fünf- bis achtfachen Menge Essigsäureanhydrid im Wasserbade, bis vollständige Lösung eingetreten ist und, destillirt dann das Essigsäureanhydrid im Vacuum ab, so restirt ein hellgelb gefärbtes

zähflüssiges Product, welches beim Übergiessen mit Alkohol nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Ausscheidung *(a)* wird durch Absaugen von der Mutterlauge *(b)* getrennt. Letztere iefert beim Eindunsten eine weitere Quantität von *a*. Die letzten Laugen trocknen zu einer harzigen stickstoffhältigen gelben Masse ein. Die mit *a* bezeichneten Ausscheidungen können durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Schliesslich habe ich noch die Partien vom gleichen Schmelzpunkt nochmals aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Beim allmäligen Abdunsten dieser Lösung im Exsiccator bilden sich kleine schwach glänzende rhombische, rosettenförmig verwachsene weisse Blättchen, die im kalten Wasser kaum, leicht in heissem löslich sind. Die wässerige Lösung zeigt keine Eisenreaction. Äther und Benzol vermögen die Substanz kaum aufzunehmen. Die Verbindung hat den Schmelzpunkt 208° C. (uncorr.).

Die Analyse der im Vacuum zur Constanz gebrachten Substanz ergab die folgenden Werthe:

I. 0·1898 *g* Substanz gaben 0·4020 *g* Kohlensäure und 0·1045 *g* Wasser.
II. 0·2644 *g* Substanz gaben 39·9 cm^3 Stickstoff bei 740 *mm* und 17° C.

In 100 Theilen:

	I	II
C	57·75	—
H	6·11	—
N	—	17·03

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_6H_3(NHC_2H_3O)_3$. Dieselbe verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	57·87	57·75
H	6·03	6·11
N	16·91	17·03

Demnach wäre die Verbindung als Triacetylproduct des Triamidobenzols anzusprechen.

Dass dies wirklich der Fall ist, beweist eine Acetylbestimmung, die ich nach der von Dr. Wenzel[1] beschriebenen Methode vorgenommen habe.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII.

0·2494 *g* Substanz gaben 0·1337 *g* Essigsäureanhydrid.

Dies entspricht in 100 Theilen:

	$C_6H_3(NHC_2H_3O)$
C_2H_3O ....53·00	51·70

Das Triamidobenzol verhält sich demzufolge wesentlich anders als das 1,2,3,5-Triamidophenol, welches, wie Oettinger[1] gezeigt hat, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid als Hauptproduct die Hexaacetylverbindung liefert, neben welcher in untergeordneter Menge ein Tetra- und Triacetylproduct gebildet wird.

Die weitere Einführung von Acetylresten in das Triamidobenzol gelang nicht, da bei höheren Temperaturen oder bei zu langer Einwirkung des Essigsäureanhydrids unter theilweiser Bildung von Acetamid die früher erwähnten gelb gefärbten, nicht krystallisirenden Producte entstehen. Das Triacetylproduct ist die einzig fassbare Verbindung, zumal aus den mit *b* bezeichneten Mutterlaugen trotz vieler Versuche charakteristische Substanzen nicht abgeschieden werden konnten.

Schliesslich sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die wichtigen Rathschläge, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zu Theil werden liess, für die besondere Liebenswürdigkeit, mit der er mich während der Ausführung der vorliegenden Synthese durch Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

[1] Monatshefte für Chemie, XVI, 262.



Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 Mk.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

